

Zur Mikro- und Nanostruktur der neuen ternären  
Chalkogenide  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ ,  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  und  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$   
Präparation, Röntgenstrukturanalyse und Elektronenmikroskopie

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Marc Schlosser**

geb. am 24. Juli 1972 in Bad Marienberg

eingereicht beim Fachbereich 8: Chemie/Biologie  
der Universität Siegen

Siegen 2005

Berichtersteller: Prof. Dr. H.-J. Deiseroth  
Prof. Dr. H. Haeuseler

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2005

**urn:nbn:de:hbz:467-1028**

## Abstract

*On the Micro- and Nanostructure of the New Ternary Chalcogenides  $RbIn_3S_5$ ,  $CsIn_3S_5$  and  $K_2In_{12}Se_{19}$  Preparation, X-Ray Structure Analysis, Electron Microscopy*

The main topics of the present work are the preparation, the characterization and the structure determination of new inorganic solids in the ternary systems alkali metal – indium – chalcogen. The synthesis of  $RbIn_3S_5$ ,  $CsIn_3S_5$  and  $K_2In_{12}Se_{19}$  as well as of related compounds was performed on the basis of a construction kit.  $MIn_3S_5$  ( $M = Rb, Cs$ ) and  $K_2In_{12}Se_{19}$  are the first representatives of two new structure types.

Crystals of  $MIn_3S_5$  and  $K_2In_{12}Se_{19}$  show a coexistence of order and disorder (partially ordered) and interesting real structure phenomena. In order to determine the exact structures of those compounds a combination of x-ray methods (temperature dependent single crystal structure analysis, powder diffraction) and electron microscopy (SEM: imaging, WDX, EDX; TEM: HRTEM, SAED, simulation) was essential.

The isotopic compounds  $RbIn_3S_5$  and  $CsIn_3S_5$  (Space group:  $P2/m$ ) appear as partially ordered crystals with two dimensional order (lamellas), exclusively. The lamellar nanostructure is characterized by polysynthetic twinning (reticular pseudo merohedry).

For  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Space Group:  $R\bar{3}$ ) a one dimensional ordering is observed, caused by the disorder of ordered rods within a host lattice. Diffraction diagrams show diffuse rings which are related to antiphase domains.

Additionally, substitution experiments were performed to examine the influence of chemistry on the real structures of the title compounds.

**Keywords:** Chalcogenides, Indium, Crystal structures, Real structure, Crystal defects, Twinning, Antiphase domains, Diffuse scattering, X-ray diffraction, HRTEM

## Kurz-Zusammenfassung

*Zur Mikro- und Nanostruktur der neuen ternären Chalkogenide  $RbIn_3S_5$ ,  $CsIn_3S_5$  und  $K_2In_{12}Se_{19}$  Präparation, Röntgenstrukturanalyse und Elektronenmikroskopie*

Die vorliegende Arbeit befasst sich vorwiegend mit der Synthese, Charakterisierung und Strukturchemie neuer anorganischer Feststoffe in den ternären Systemen Alkalimetall-Indium-Chalkogen. Auf Grundlage eines Baukastenprinzips gelang die Synthese der Alkalimetall-chalkogenoindate  $RbIn_3S_5$ ,  $CsIn_3S_5$  und  $K_2In_{12}Se_{19}$  sowie verwandter Verbindungen als erste Vertreter zweier neuer Strukturtypen.

Die Kristalle der untersuchten Verbindungen zeichnen sich durch eine Koexistenz von Ordnung und Fehlordnung (partielle Ordnung) aus und zeigen interessante Realstrukturphänomene. Zur vollständigen Strukturaufklärung war eine Kombination röntgenographischer (temperaturabhängige Einkristallstrukturanalysen, Pulverdiffraktometrie) und elektronenmikroskopischer Untersuchungen (REM: Mikroskopie, EDX, WDX; TEM: HRTEM, SAED, Simulationen) erforderlich.

Die isotypen Verbindungen  $RbIn_3S_5$  und  $CsIn_3S_5$  (Raumgruppe:  $P2/m$ ) kristallisieren in Form partiell geordneter Kristalle mit ausschließlich zweidimensionaler Ordnung (Lamellen). Die lamellare Nanostruktur ist durch eine polysynthetische Verzwilligung (partiell pseudo-merohedrisch) charakterisiert.

Im Falle von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Raumgruppe:  $R\bar{3}$ ) beobachtet man eine eindimensionale Ordnung, die auf der Fehlordnung geordneter Stäbe innerhalb einer Wirtsstruktur beruht. In Beugungsdiagrammen wurden diffuse Ringe beobachtet, deren Existenz in engem Zusammenhang mit Antiphasendomänen steht.

Zusätzlich wurde durch Substitutionsexperimente der Einfluss der Chemie auf die Realstrukturen dieser Verbindungen untersucht.

**Stichwörter:** Chalkogenide, Indium, Kristallstrukturen, Realstruktur, Kristalldefekte, Verzwilligung, Antiphasendomäne, Diffuse Streuung, Röntgenbeugung, HRTEM



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Strukturchemisches Umfeld .....</b>	<b>3</b>
2.1	Einleitung .....	3
2.2	Das ternäre System Alkalimetall-Indium-Chalkogen .....	3
2.2.1	<i>Gemischivalente binäre Indiumchalkogenide</i> .....	4
2.2.1.1	Die Verbindung $\text{In}_2\text{Te}_2$ .....	4
2.2.1.2	Die Verbindungen $\text{In}_6\text{X}_7$ (X = S, Se) .....	5
2.2.1.3	$\text{In}_4\text{X}_3$ (X = Se, Te) - Verbindungen mit polykationischen $[(\text{In}_3)^{5+}]$ - Clustern .....	6
2.2.1.4	Die Verbindung $\text{In}_2\text{Te}_5$ .....	7
2.2.1.5	Die Verbindung $\text{In}_7\text{Te}_{10}$ .....	8
2.2.2	<i>Gemischivalente ternäre Alkalimetallchalkogenoindate</i> .....	10
2.2.2.1	Gemischivalent bezüglich Indium .....	10
2.2.2.2	Gemischivalent bezüglich Chalkogen .....	14
2.2.3	<i>„Normalvalente“ Alkalimetallchalkogenoindate auf dem quasibinären Schnitt <math>M_2\text{X}-\text{In}_2\text{X}_3</math></i> <i>(M = Alkalimetall; X = S, Se, Te)</i> .....	15
2.2.3.1	$\text{MInX}_2$ -Phasen ( $M_2\text{X}:\text{In}_2\text{X}_3 = 1$ ) .....	15
2.2.3.2	Alkalimetallarme Verbindungen ( $M_2\text{X}:\text{In}_2\text{X}_3 < 1$ ) .....	19
2.2.3.3	Alkalimetallreiche Verbindungen ( $M_2\text{X}:\text{In}_2\text{X}_3 > 1$ ) .....	22
2.3	Das Baukastenprinzip .....	24
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>29</b>
3.1	Präparationsmethoden .....	29
3.2	Ursprung der verwendeten Edukte .....	30
3.3	Charakterisierung .....	31
3.3.1	<i>Rasterelektronenmikroskop (REM) und Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)</i> .....	31
3.3.2	<i>Transmissionselektronenmikroskop (TEM)</i> .....	32
3.3.3	<i>Pulverdiffraktometrie (XRPD)</i> .....	33
3.3.4	<i>Einkristalldiffraktometrie</i> .....	34
3.3.4.1	Flächendetektor-Einkristalldiffraktometer (IPDS) und Röntgeneinkristallstruktur-analyse .....	34
3.3.4.2	Präzessions-Kamera .....	38
3.3.5	<i>Thermoanalytische Untersuchungen</i> .....	39
<b>4</b>	<b>Die Verbindungen <math>\text{RbIn}_3\text{S}_5</math> und <math>\text{CsIn}_3\text{S}_5</math> – Lamellare Nanostrukturen .....</b>	<b>40</b>
4.1	Allgemeines .....	40
4.2	Präparation von $\text{MIn}_3\text{S}_5$ (M = Rb, Cs) .....	40
4.3	Erste Charakterisierung .....	42
4.3.1	<i><math>\text{RbIn}_3\text{S}_5</math></i> .....	42
4.3.1.1	Licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ .....	42
4.3.1.2	Pulverröntgenographische Untersuchungen an $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ .....	46
4.3.1.3	Thermoanalytische Untersuchungen an $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ .....	47
4.3.2	<i><math>\text{CsIn}_3\text{S}_5</math></i> .....	47
4.3.2.1	Licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ .....	47
4.3.2.2	Pulverröntgenographische Untersuchungen an $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ .....	51
4.3.2.3	Thermoanalytische Untersuchungen an $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ .....	52
4.4	Strukturaufklärung von $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ und $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ .....	53
4.4.1	<i>Kristallstrukturanalyse – Teil I: Das Zwillingsproblem</i> .....	53
4.4.2	<i>Charakterisierung der Verzwilligung</i> .....	60
4.4.2.1	Untersuchungen zur partiellen Meroedrie .....	60
4.4.2.2	Das Zwillingsselement im direkten Raum .....	64
4.4.2.3	Das Zwillingsselement im reziproken Raum .....	66
4.4.2.4	Gitter-Orientierungs-Klassifikation: Partielle Pseudomeroedrie .....	69
4.4.2.5	Morphologische Klassifikation: Polysynthetische Verzwilligung .....	71
4.4.3	<i>Kristallstrukturanalyse – Teil II: Datensammlung, Strukturlösung und Verfeinerung</i> .....	75
4.4.3.1	Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung an $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ .....	76

4.4.3.2	Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung an $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ .....	80
4.4.4	Verifikation der Strukturmodelle von $\text{MIn}_3\text{S}_5$ ( $M = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) .....	84
4.4.4.1	Simulation von Pulverdiffraktogrammen .....	84
4.4.4.2	Simulation hochaufgelöster TEM-Aufnahmen .....	85
4.4.4.3	Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept .....	87
4.5	Strukturbeschreibung – Teil I: Die Koordinationspolyeder und deren Verknüpfung .....	89
4.5.1	Vorbemerkungen .....	89
4.5.2	Primärstruktur – Koordinationspolyeder der Kationen .....	89
4.5.2.1	... in $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ .....	89
4.5.2.2	... in $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ .....	94
4.5.3	Sekundärstruktur – Verknüpfung der Koordinationspolyeder .....	98
4.5.4	Tertiärstruktur – Verknüpfung der Struktureinheiten .....	104
4.6	Strukturbeschreibung – Teil II: Kubisch dichteste Kugelpackung (kdP) .....	106
4.7	Strukturelle Interpretation der Verzwilligung .....	119
4.7.1	Pseudosymmetrie – Pseudospiegelung einer Teilstruktur .....	121
4.7.2	Verzwilligung und „kubisch dichteste Packung“ .....	125
4.8	Substitutionsversuche an $\text{MIn}_3\text{S}_5$ ( $M = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) .....	127
4.8.1	Einleitung .....	127
4.8.2	Die Mischkristallreihe $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{In}_3\text{S}_5$ .....	127
4.8.3	Die Mischkristallreihe $\text{CsIn}_{3-x}\text{Ga}_x\text{S}_5$ .....	130
4.8.4	Die Mischkristallreihe $\text{CsIn}_3\text{S}_{5-x}\text{Se}_x$ .....	131
4.8.5	Die Mischkristallreihe $\text{Rb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{In}_3\text{S}_5$ .....	133
4.8.5.1	Präparation .....	133
4.8.5.2	Pulverröntgenographische Untersuchungen .....	133
4.8.5.3	Einkristallstrukturuntersuchung an $\text{Rb}_{0,86}\text{Tl}_{0,14}\text{In}_3\text{S}_5$ .....	136
4.8.5.4	Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) an $\text{Rb}_{0,86}\text{Tl}_{0,14}\text{In}_3\text{S}_5$ .....	138
4.8.6	Die Mischkristallreihe $\text{RbIn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{S}_5$ .....	139
4.8.6.1	Einkristallstrukturuntersuchung an $\text{RbIn}_{2,9}\text{Cr}_{0,1}\text{S}_5$ .....	141
4.8.6.2	Elektronenstrahlmikroanalysen (ESMA) an $\text{RbIn}_{2,9}\text{Cr}_{0,1}\text{S}_5$ .....	143
4.8.6.3	Realstruktur von $\text{RbIn}_{2,9}\text{Cr}_{0,1}\text{S}_5$ .....	145
<b>5</b>	<b>Die Verbindung <math>\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}</math> – Diffuse Streuung und Domänenstruktur .....</b>	<b>146</b>
5.1	Allgemeines .....	146
5.2	Erste Charakterisierung .....	146
5.2.1	Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse .....	146
5.2.2	Pulverröntgenographische Untersuchungen .....	149
5.2.3	Thermoanalytische Untersuchungen .....	149
5.3	Präparation von $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ .....	150
5.4	Strukturaufklärung – Teil I: Röntgenbeugung an Einkristallen bei Raumtemperatur (RT) .....	151
5.4.1	Datensammlung und Experimentelles .....	151
5.4.2	Ermittlung der Zellparameter und der Orientierungsmatrix .....	151
5.4.3	Analyse der gemessenen Reflexintensitäten im reziproken Raum .....	152
5.4.4	Konsequenzen für die weitere Strukturlösung .....	155
5.4.5	Strukturlösung und Verfeinerung der gemittelten Struktur (Modell A) .....	156
5.4.6	Strukturlösung und Verfeinerung auf Basis der Zelle II ( $c' = 2c$ , Modell A') .....	158
5.4.7	Verifikation der Strukturmodelle – Simulation von Pulverdiffraktogrammen .....	162
5.4.8	Rekonstruktion des reziproken Raumes von $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ aus Röntgenbeugungsdaten .....	164
5.5	Strukturbeschreibung von $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ : Die gemittelte Struktur bei Raumtemperatur (Modell A) .....	169
5.5.1	Einleitung .....	169
5.5.2	Koordinationspolyeder der Kationen in $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ (RT) .....	169
5.5.3	Anionenteilstruktur von $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ (RT) .....	175
5.5.3.1	Polyeder der Ersten Koordinationssphäre der Anionenteilstruktur .....	175
5.5.3.2	Polyeder der zweiten Koordinationssphäre der Anionenteilstruktur .....	178
5.5.3.3	Topologie der Anionenteilstruktur .....	182
5.6	Strukturaufklärung – Teil II: Temperaturabhängige Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen an $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ .....	186

5.6.1	<i>Einleitung</i> .....	186
5.6.2	<i>Experimentelles</i> .....	186
5.6.3	<i>Ergebnisse</i> .....	186
5.7	<i>Zusammenfassung</i> .....	194
5.8	<i>Strukturaufklärung – Teil III: Realstruktur und diffuse Streuung</i> .....	196
5.8.1	<i>Einleitung</i> .....	196
5.8.2	<i>Realstruktur und diffuse Streuung</i> .....	196
5.8.3	<i>Harnstoffeinschlussverbindungen</i> .....	197
5.8.4	<i>Das Stabmodell der gemittelten Struktur von <math>K_2In_{12}Se_{19}</math></i> .....	198
5.8.5	<i>Denkbare Strukturen geordneter Stäbe in <math>K_2In_{12}Se_{19}</math></i> .....	201
5.8.6	<i>Experimenteller Nachweis geordneter Fragmente</i> .....	207
5.8.6.1	Einleitung .....	207
5.8.6.2	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen – Teil I: Feinbereichsbeugung (SAED) an $K_2In_{12}Se_{19}$ .....	208
5.8.6.3	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen – Teil II: Hochaufgelöste Abbildungen (HRTEM) von $K_2In_{12}Se_{19}$ .....	210
5.8.7	<i>Dreidimensional (3D) geordnete Strukturmodelle</i> .....	214
5.8.7.1	Gruppe-Untergruppe Beziehung .....	214
5.8.7.2	Die Modelle B und C - Pseudotranslation und Antiphasendomänen .....	215
5.8.8	<i>Experimentelle Verifikation der Strukturmodelle – Ordnung und Superposition</i> .....	217
5.8.8.1	Einleitung .....	217
5.8.8.2	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen – Teil III: Simulationen von Beugungsdiagrammen (SAED) .....	218
5.8.8.3	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen – Teil IV: Simulationen hochaufgelöster Abbildungen (HRTEM) .....	219
5.8.9	<i>Schlussfolgerungen</i> .....	222
5.9	<i>Interpretation der Domänenstruktur</i> .....	223
5.10	<i>Interpretation der diffusen Streuung</i> .....	227
5.11	<i>Verwandte fehlgeordnete Systeme</i> .....	231
5.11.1	<i>Substitutionsexperimente</i> .....	231
5.11.2	<i>Die Mischkristallreihe <math>K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x</math></i> .....	231
5.11.2.1	Präparation .....	231
5.11.2.2	Pulverröntgenographische Untersuchungen .....	231
5.11.2.3	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen .....	235
5.11.2.4	Röntgeneinkristallstrukturanalyse an $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$ .....	236
5.11.2.5	Verifikation des Strukturmodells .....	238
5.11.2.6	Rekonstruktion des reziproken Raumes .....	239
5.11.2.7	Strukturbeschreibung von $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$ .....	240
5.11.2.8	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$ .....	247
5.11.2.9	Diskussion .....	249
5.11.3	<i>Die Mischkristallreihe <math>K_{2-x}Tl_xIn_{12}Se_{19}</math></i> .....	249
5.11.4	<i>Verwandte Verbindung: <math>In_4SSe_2Te_3</math></i> .....	253
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>254</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>258</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>263</b>
8.1	Abkürzungen .....	263
8.2	Definitionen .....	264
8.3	Strukturdaten von $Rb_{0,86}Tl_{0,14}In_3S_5$ .....	265
8.4	Strukturdaten von $RbIn_{2,9}Cr_{0,1}S_5$ .....	267
8.5	Strukturdaten von $K_2In_{12}Se_{19}$ - Strukturmodell A' (Zelle II, RT) .....	269
8.6	Buerger-Präzessions-Aufnahmen von $K_2In_{12}Se_{19}$ .....	270
8.7	Hochtemperatur (HT) – Einkristallstrukturanalysen von $K_2In_{12}Se_{19}$ .....	272
8.7.1	<i>RT-Messung</i> .....	272
8.7.1.1	Modell A (gemittelte Struktur) .....	272

---

8.7.1.2	Modell A' ( $c' = 2c$ ):.....	273
8.7.2	200 °C – Messung (Modell A).....	275
8.7.3	400 °C – Messung (Modell A).....	276
8.8	Tieftemperatur (TT) – Einkristallstrukturanalyse von $K_2In_{12}Se_{19}$ .....	277
8.9	Strukturdaten von $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$ .....	278
8.9.1	Verfeinerung mit K2.....	278
8.9.2	Verfeinerung mit K2/In4.....	280
8.10	Strukturdaten von $K_{1.28}Tl_{0.72}In_{12}Se_{19}$ .....	282
8.11	Simulierte reziproke Ebenen von $K_2In_{12}Se_{19}$ .....	284
8.12	Simulierte reziproke Ebenen von $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$ .....	287
8.13	Publikationen und Tagungsbeiträge.....	290

# TEIL I

## ALLGEMEINER TEIL

### 1 Einleitung und Problemstellung

Eine intensive Beschäftigung mit Unklarheiten in der Strukturchemie gemischtvalenter, binärer Indiumchalkogenide [1, 2] führte DEISEROTH *et al.* zu einer ganzen Familie neuer ternärer, gemischtvalenter Verbindungen in den Systemen Alkalimetall (oder Thallium) - Indium - Chalkogen [3, 4, 5, 6, 7]. Erste Verbindungen (z.B.  $\text{TlIn}_5\text{S}_7$ ) konnten im Rahmen *systematischer Substitutionsversuche*, ausgehend von den entsprechenden binären Verbindungen (z.B.  $\text{In}_6\text{S}_7$ ), synthetisiert werden.

Bei oberflächlicher Betrachtung ist man geneigt, diese Verbindungen mit den zahlreich bekannten ternären Chalkogenindaten der Zusammensetzung  $\text{MInX}_2$  ( $\text{M}_2\text{X} + \text{In}_2\text{X}_3$  mit  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) zu vergleichen. Diese liegen jedoch ausnahmslos, zusammen mit weiteren Verbindungen, auf den quasibinären Schnitten  $\text{M}_2\text{X} - \text{In}_2\text{X}_3$  der ternären Systeme M-In-X und können somit systematisch durch Variation des Molverhältnisses  $\text{M}_2\text{X}/\text{In}_2\text{X}_3$  erforscht werden. Im Falle der hier interessierenden gemischtvalenten Verbindungen ist diese Vorgehensweise *nicht* möglich, da sie scheinbar unsystematisch über die jeweiligen Phasendreiecke verteilt sind und eben *nicht* quasibinären Schnitten angehören (vgl. Phasendiagramm in Abbildung 1.1). Diese Tatsache erforderte ein neues Konzept zur *systematischen Erforschung* dieser Verbindungsklasse.

Eine gezielte Synthese neuer anorganischer Verbindung auf Grundlage eines Strukturvorhersagekonzepts ist im Gegensatz zur organischen Chemie, die z.B. mit dem Verfahren der *Retrosynthese* ein Werkzeug zur systematischen Synthese neuer Verbindungen besitzt, meist nur begrenzt möglich und nicht die Regel.

Im Falle der hier interessierenden gemischtvalenten Verbindungen ergab sich jedoch ein Konzept aus dem Vergleich der bislang synthetisierten Strukturtypen in diesen Systemen. Es zeigte sich, dass diese Verbindungen einem „Baukastenprinzip“ genügen [8], das eine gewisse Systematik bei

der weiteren Untersuchung der Verbindungsklasse erlaubte.

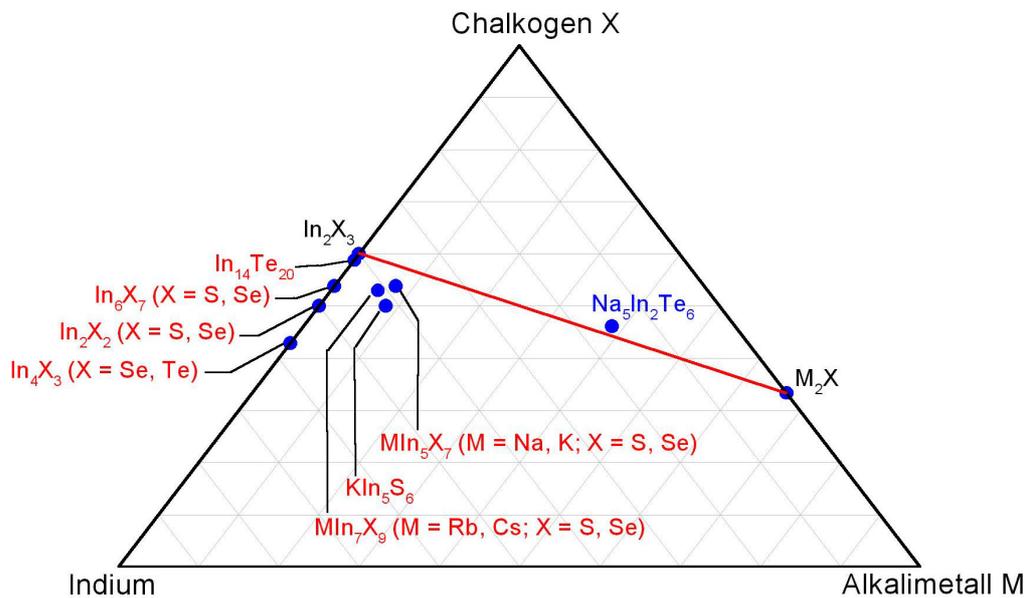


Abbildung 1.1: Lage der bisher charakterisierten gemischtvalenten Verbindungen im ternären System M-In-X (M = Alkalimetall bzw. Thallium; X = S, Se, Te). Zur Orientierung ist der quasibinäre Schnitt  $\text{In}_2\text{X}_3\text{--M}_2\text{X}$  durch eine rote Linie hervorgehoben. Alle bezüglich Indium gemischtvalenten Verbindungen sind rot gekennzeichnet. Die einzige bezüglich des Anions (hier Tellur) gemischtvalente Verbindung ist blau gekennzeichnet.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst, das Potential an neuen Verbindungen durch systematische Untersuchungen auf der Grundlage dieses Baukastenprinzips auszuschöpfen. Eine größere Vielfalt von Verbindungen führt zum einen zur Erweiterung des Grundlagenwissens, zum anderen könnten Festkörper mit interessanten physikalischen Eigenschaften resultieren. Beispielsweise zeigen Wolframbronzen metallischen Glanz und elektrische Leitfähigkeit, das berühmte Berliner Blau, die rote Mennige oder blaues Cerhydroxid sind auf Grund der gemischten Valenz tiefarbig. Chalkogenide werden in der Photovoltaik (z.B.  $\text{CuInSe}_2$ ) eingesetzt, halbleitende Indiumverbindungen (z.B.  $\text{InP}$ ) sind wichtige Festkörper für Anwendungen in elektronischen Bauteilen.

## 2 Strukturchemisches Umfeld

### 2.1 Einleitung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen in erster Linie die ternären Systeme M-In-X (M = Alkalimetall oder Thallium; X = S, Se, Te). Ziel war die Synthese neuer, wenn möglich bezüglich Indium gemischtvalenter, Festkörper. Den Ausgangspunkt der Untersuchungen bildeten die bereits bekannten *binären und ternären gemischtvalenten* Verbindungen. Die Strukturen dieser Verbindungen und die der wichtigsten „normalvalenten“ Alkalimetalchalkogenoindate werden im Folgenden vorgestellt.

### 2.2 Das ternäre System Alkalimetall-Indium-Chalkogen

Zunächst soll anhand des in Abbildung 2.1 dargestellten ternären Phasendiagramms ein Überblick über die wichtigsten Verbindungen in den Systemen M-In-X (M = Alkalimetall, X = S, Se, Te) gegeben werden.

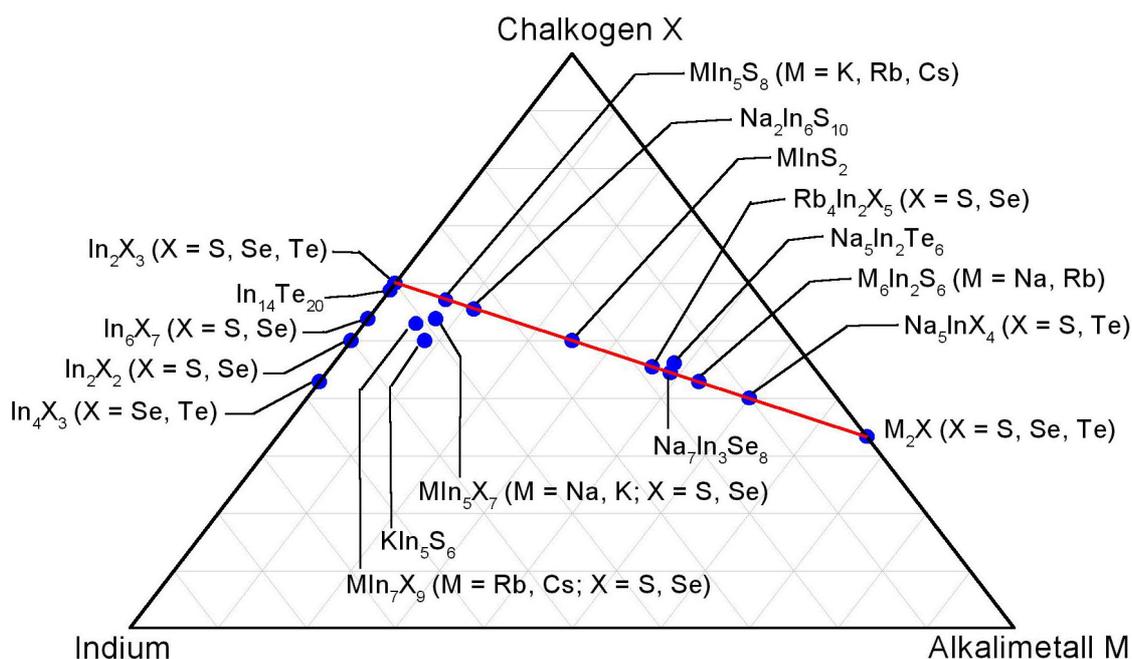


Abbildung 2.1: Ternäres Phasendreieck Alkalimetall-Indium-Chalkogen. Der quasibinäre Schnitt  $\text{In}_2\text{X}_3\text{-M}_2\text{X}$  (M = Alkalimetall, X = S, Se, Te) ist durch eine rote Linie gekennzeichnet. Die Lagen der bekannten ternären und der wichtigsten binären Verbindungen sind eingetragen. Sauerstoffverbindungen wurden nicht berücksichtigt.

Unter den bisher bekannten *ternären* Verbindungen dominieren die Alkalimetalchalkogenoindate auf den quasibinären Schnitten  $\text{In}_2\text{X}_3\text{-M}_2\text{X}$ . In diesen Feststoffen tritt Indium ausschließlich in der Oxidationsstufe +3 auf. Bei den ternären Verbindungen die von diesen Schnitten abweichen, handelt es sich ausschließlich um gemischtvalente Verbindungen, wobei die bezüglich Indium gemischtvalenten Spezies (Oxidationsstufe: +1, +2, +3) im alkalimetallarmen Bereich des

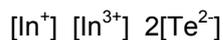
Phasendiagramms anzutreffen sind. Neben diesen findet sich in sämtlichen ternären Systemen nur *eine* weitere gemischtvalente Verbindung und zwar im System Na-In-Te. Die gemischte Valenz dieser Verbindung bezieht sich allerdings auf Tellur und ist im alkalimetallreichen Bereich des Phasendiagramms lokalisiert. Neben den ternären existiert eine Reihe *binärer* bezüglich Indium gemischtvalenter Chalkogenide.

Im Folgenden werden zunächst die bekannten, *binären* und *ternären* gemischtvalenten und abschließend die ternären „normalvalenten“ Verbindungen vorgestellt.

## 2.2.1 Gemischtvalente binäre Indiumchalkogenide

### 2.2.1.1 Die Verbindung $\text{In}_2\text{Te}_2$

Die Verbindung  $\text{In}_2\text{Te}_2$  [9] kristallisiert tetragonal im *T/Se-Strukturtyp* und ist im Sinne der gemischtvalenten Formulierung



zu verstehen (Strukturdaten, s. Tabelle 2.1). Die formale Wertigkeit der Indium-Ionen ergibt sich aus ihrer Koordination und den Bindungslängen zu den Chalkogenatomen innerhalb der Gesamtstruktur. Alle  $\text{In}^+$ -Ionen sind quadratisch antiprismatisch durch Tellur-Atome koordiniert, während die  $\text{In}^{3+}$ -Ionen unendliche Ketten kantenverknüpfter  $\text{InTe}_4$ -Tetraeder entlang [001] bilden (Abbildung 2.2).

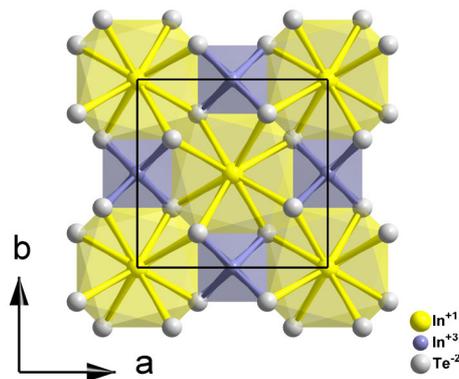
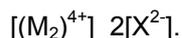


Abbildung 2.2: Projektion der im *T/Se* ( $[\text{In}^+] [\text{In}^{3+}] 2[\text{Se}^{2-}]$ )-Strukturtyp kristallisierenden gemischtvalenten Verbindung  $\text{InTe}$  entlang [001].

Die Verbindungen des Formeltyps  $\text{MX}$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) können in zwei Gruppen unterteilt werden. Neben gemischtvalenten Verbindungen entsprechend dem oben beschriebenen *T/Se*-Typ ( $[\text{M}^+] [\text{M}^{3+}] 2[\text{X}^{2-}]$ ) existieren auch Chalkogenide in welchen das Tetrel lediglich die Oxidationsstufe +2 aufweist. In diesen Verbindungen treten in ethanalogen  $\text{M}_2\text{S}_6$ -Fragmenten  $[(\text{M}_2)^{4+}]$ -Hanteln mit kovalenter Bindung zwischen den Metallatomen auf (Abbildung 2.3). Eine treffende Schreibweise dieser Verbindungen lautet daher:



Dieser Strukturtyp wird in InS [10] und InSe [11] realisiert.

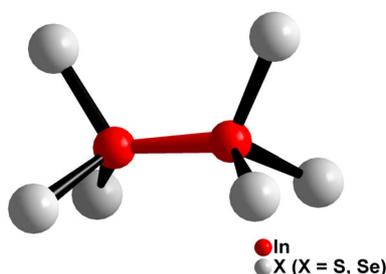


Abbildung 2.3:  $[(In_2)^{4+}]$  - Hantel mit kovalenter Bindung zwischen den Metallatomen in einem  $In_2X_6$ -Fragment aus  $InX$  ( $X = S, Se$ ).

### 2.2.1.2 Die Verbindungen $In_6X_7$ ( $X = S, Se$ )

Die Zusammensetzung der beiden, erstmals von HOGG beschriebenen, isotypen Verbindungen  $In_6S_7$  [12] und  $In_6Se_7$  [13] scheinen auf den ersten Blick keinen direkten Bezug zu klassischen Valenzvorstellungen zu haben. Tatsächlich konnte Deiseroth [1, 14] anhand kristallchemischer Analysen, den, in der Originalpublikation unerwähnten, gemischtvalenten Charakter dieser Verbindungen belegen (Strukturdaten, s. Tabelle 2.1).

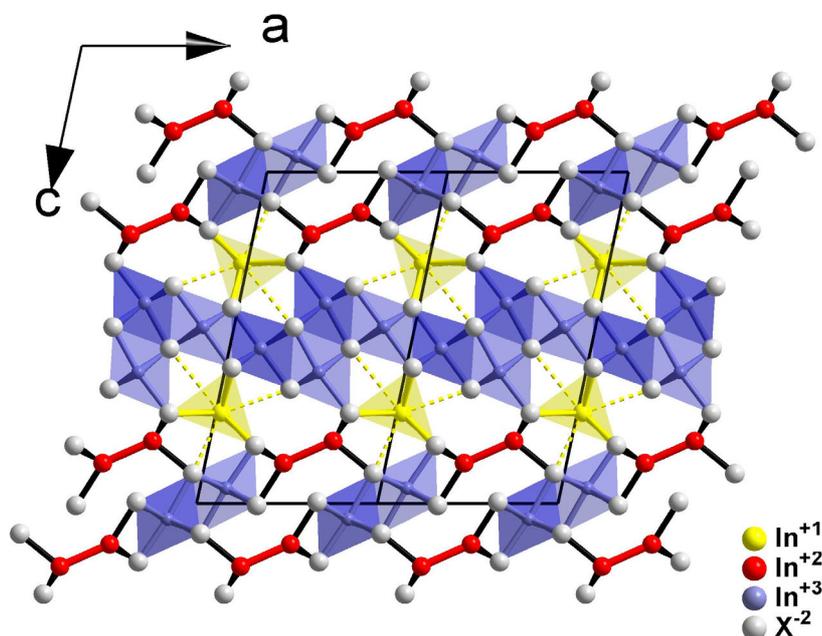
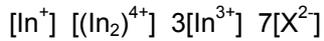


Abbildung 2.4: Projektion der Kristallstruktur von  $In_6X_7$  ( $X = S, Se$ ) entlang  $[010]$ . Entsprechend der gemischtvalenten Formulierung  $[In^+] [(In_2^{4+})] 3[In^{3+}] 7[X^{2-}]$  sind die unterschiedlichen Indium-Spezies farbig hervorgehoben ( $In^+$ : gelb, dreifach überkappte trigonal-prismatische Chalkogenumgebung;  $In_2^{4+}$ : rot,  $In_2X_6$ -Hanteln;  $In^{3+}$ : blau,  $InX_6$ -Oktaeder).

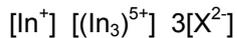
Demnach enthalten diese Strukturen Indium in *drei* unterschiedlichen Oxidationsstufen:  $In^+$  in dreifach überkappter trigonal-prismatischer Chalkogenumgebung,  $In^{2+}$  in Form ethanaloger

$\text{In}_2\text{X}_6$ -Einheiten mit kovalent gebundenen  $[(\text{In}-\text{In})^{4+}]$ -Hanteln (vgl.  $\text{InS}$  bzw.  $\text{InSe}$ ) sowie oktaedrisch koordinierte  $\text{In}^{3+}$ -Ionen (Abbildung 2.4). Alle X-Atome besitzen die Oxidationsstufe -2. Somit lässt sich  $\text{In}_6\text{X}_7$  mit dieser Ladungszuordnung formal gemischtvalent formulieren:



### 2.2.1.3 $\text{In}_4\text{X}_3$ (X = Se, Te) - Verbindungen mit polykationischen $[(\text{In}_3)^{5+}]$ -Clustern

Die Strukturen der beiden isotypen Feststoffe  $\text{In}_4\text{X}_3$  (X = Se, Te) [15, 16, 17, 18, 19] können als



gemischtvalent formuliert werden. Diese Formulierung bringt zum Ausdruck, dass neben strukturchemisch eindeutig zu klassifizierenden  $\text{In}^+$ -Ionen gewinkelte Polykationen des Typs  $(\text{In}_3)^{5+}$  vorliegen (Abbildung 4.5, Strukturdaten: s. Tabelle 2.1).

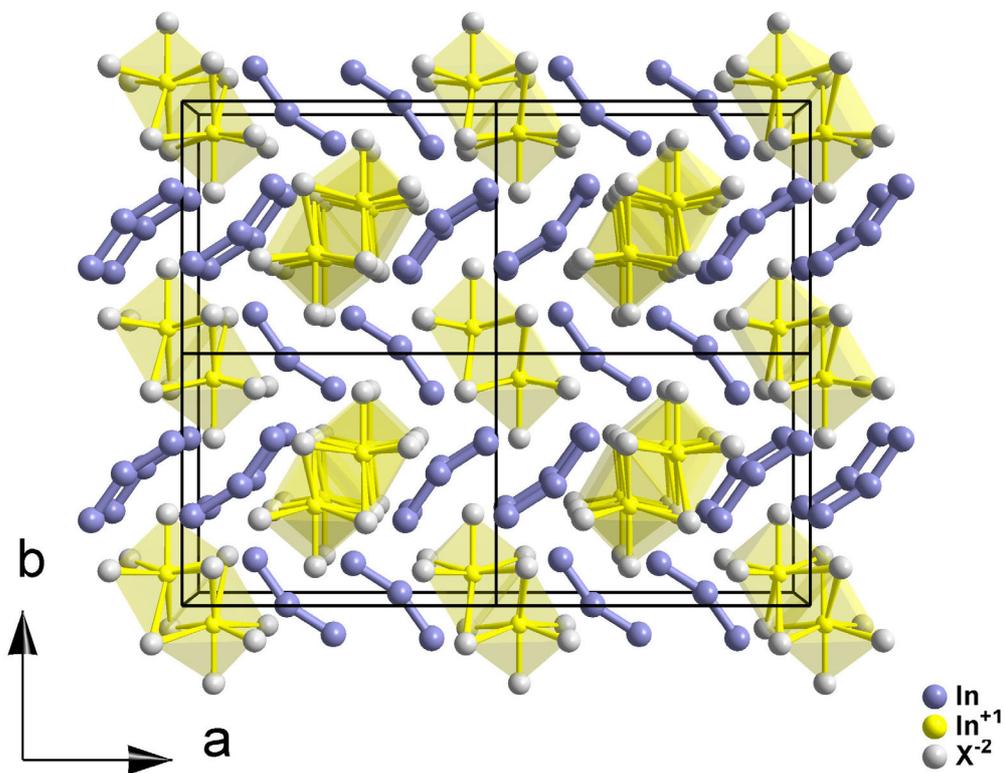


Abbildung 2.5: Perspektivische Projektion der Kristallstruktur von  $\text{In}_4\text{X}_3$  (X = Se, Te) entlang  $[001]$ . Neben strukturchemisch eindeutig zu klassifizierenden  $\text{In}^+$ -Ionen (gelb) enthalten diese Feststoffe gewinkelte Polykationen des Typs  $(\text{In}_3)^{5+}$  (blau).

Die Abstände der  $\text{In}^+$ -Ionen zu den nächsten Nachbarn sind breit gestreut und entsprechend bilden diese Koordinationspartner kein reguläres Polyeder. Den jeweiligen kovalent gebundenen Indiumatomen der clusterartigen  $(\text{In}_3)^{5+}$ -Baugruppen können aufgrund der charakteristischen Chalkogenumgebungen unterschiedliche Ladungen bzw. Oxidationsstufen zugeordnet werden. Die

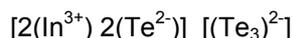
beiden endständigen In-Atome sind nach Walther [20] als formal zweiwertig und das zentrale In-Atom als formal einwertig zu beschreiben.

#### 2.2.1.4 Die Verbindung $\text{In}_2\text{Te}_5$

Bei der Verbindung  $\text{In}_2\text{Te}_5$  [21], [22], [23], [24] handelt es sich um eine Schichtverbindung, wobei die einzelnen Schichten parallel (001) angeordnet sind und von einem grundlegenden Bauelement in unterschiedlicher Orientierung gebildet werden. Aufgrund von Stapelvarianten<sup>1</sup> dieser Einheiten werden zwei Modifikationen von  $\text{In}_2\text{Te}_5$  (I und II) beobachtet (Strukturdaten: s. Tabelle 2.1).

Der Aufbau der charakteristischen Baueinheit (Schicht), mit einer der Summenformel der Verbindung entsprechenden Zusammensetzung, ist in der Literatur unterschiedlich beschrieben:

In [21] und [22] wurde eine Beschreibung im Sinne einer Formulierung  $\text{In}_2\text{Te}_5 = [\text{In}_2\text{Te}_2]\text{Te}_3$  gewählt, die zum Ausdruck bringt, dass unendliche parallele Zickzackketten von  $\text{In}_2\text{Te}_2$ -Vierecken vorliegen, die über Tritelluridgruppen  $\text{Te}_3$  zu Schichten verbunden sind (vgl. Abbildung 2.6). Ionenladungen lassen sich in diesem Fall im Sinne der Formulierung



zuordnen.

Eine zweite Beschreibung [23, 24] der Struktur von  $\text{In}_2\text{Te}_5$  wählt eine Darstellungsweise über Polyederelemente. Hierbei lässt sich der Aufbau von  $\text{In}_2\text{Te}_5$  formal in dem Sinne beschreiben, dass parallel verlaufende Ketten eindimensionaler cis-kantenverknüpfter  $\text{InTe}_4$ -Tetraeder (vgl. Abbildung 2.6) vorliegen, die über zusätzliche Telluratome zu Schichten verbunden sind. Die entsprechende ionische Formulierung  $([\text{Te}^{2+}] [(\text{InTe}_{3/3}\text{Te}_{1/1})_2]^{2-})$  erfordert allerdings die Verwendung weniger sinnvoller  $\text{Te}^{2+}$ -Ionen. Nach Deiseroth [23] handelt es sich bei den  $\text{In}_2\text{Te}_5$ -Modifikationen um Beispiele, in denen die klassische ionische Beschreibung an ihre Grenzen stößt. Vom Standpunkt der kristallchemischen Klassifizierung ist jedoch die erste Beschreibung günstiger, da diese die Unterschiede und Gemeinsamkeiten mit anderen  $\text{M}_2\text{Te}_5$ -Phasen ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) leichter aufzeigt.

---

<sup>1</sup> Bei einem Vergleich der Kristallstrukturen beider polymorpher Formen fällt auf, dass diese sich nicht nur hinsichtlich der Anordnung der Schichtverbände unterscheiden, sondern im Detail auch geringfügige Differenzen bezüglich der Strukturen diskreter Schichten erkennbar sind.

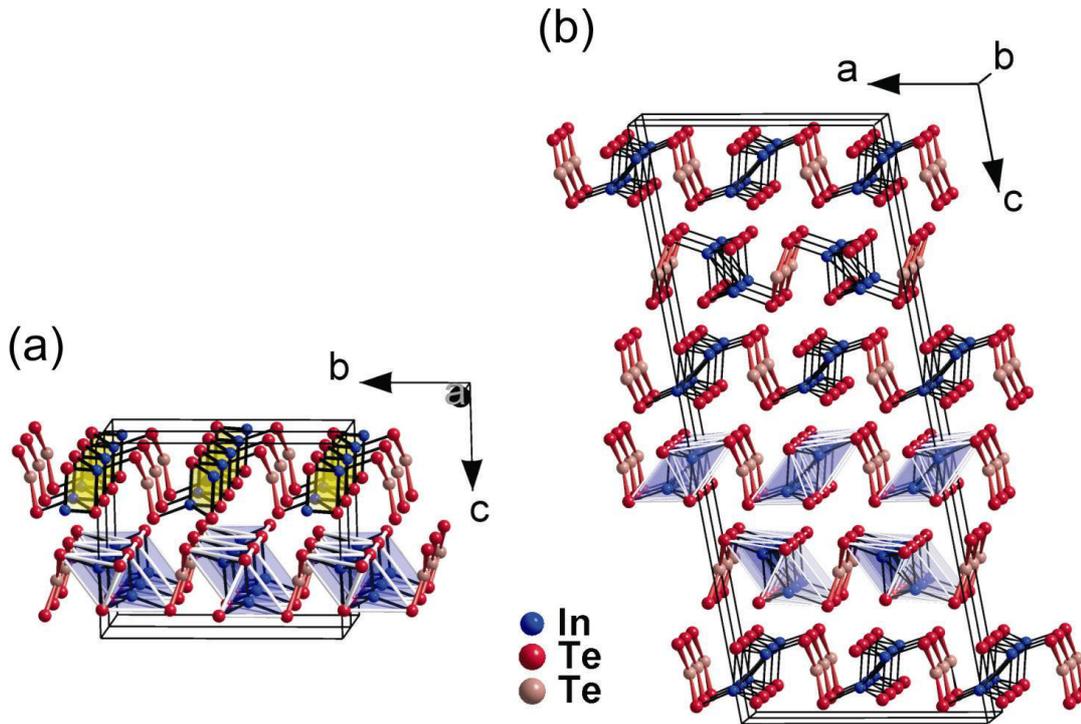


Abbildung 2.6: Kristallstrukturen der polymorphen  $\text{In}_2\text{Te}_5$ -Modifikationen: (a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{In}_2\text{Te}_5$ -I. Eine Elementarzelle enthält zwei Schichten einer charakteristischen Baueinheit in unterschiedlicher Orientierung, wobei hier die obere Schicht im Sinne der Formulierung  $[\text{In}_2\text{Te}_2]\text{Te}_3$  [21] in Form von  $\text{In}_2\text{Te}_2$ -Zickzackketten (gelb) zwischen denen sich Tritelluridgruppen  $\text{Te}_3$  befinden, dargestellt ist. Die untere Schicht gibt eine alternative Darstellung über Polyederelemente wieder, bei der entsprechend [23] parallel verlaufende Ketten eindimensional cis-kantenverknüpfter  $\text{InTe}_4$ -Tetraeder (blau) mit der Zusammensetzung  ${}^\infty[(\text{In}_{3/3}\text{Te}_{1/1})_2]\text{Te}$  auftreten, zwischen denen sich zusätzliche Te-Atome befinden. Die Kristallstruktur von  $\text{In}_2\text{Te}_5$ -II (b) ist analog zu  $\text{In}_2\text{Te}_5$ -I aus schichtartigen Verbänden der Zusammensetzung  $\text{In}_2\text{Te}_5$  aufgebaut, beinhaltet im Gegensatz zu  $\text{In}_2\text{Te}_5$ -I jedoch nicht zwei, sondern sechs dieser Baueinheiten pro Elementarzelle (Stapelvarianten).

### 2.2.1.5 Die Verbindung $\text{In}_7\text{Te}_{10}$

Die Verbindung  $\text{In}_7\text{Te}_{10}$  [2] kristallisiert ebenso wie  $\text{Ga}_7\text{Te}_{10}$  im  $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ -Strukturtyp [25]. Sie sind im Sinne der gemischtvalenten Formulierung



zu verstehen ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ). Demnach liegen  $(\text{M}_2)^{4+}$ -Paare mit kovalenter M-M-Bindung neben  $\text{M}^{3+}$ -Ionen vor, wobei letztere ausschließlich tetraedrisch durch Te-Atome koordiniert sind.

NESPER & CURDA gehen bei der Beschreibung der  $\text{M}_7\text{Te}_{10}$ -Strukturen von einer auf einem Barrelan basierenden dominierenden Baueinheit aus. Danach sind zwei barrelanartige Fragmente der Zusammensetzung  $\text{M}_4\text{Te}_4$  durch eine kovalente Metall-Metall-Bindung zu einem  $\text{M}_8\text{Te}_8$ -„Doppelbarrelan“ verknüpft und zusätzlich von drei  $\text{M}_2\text{Te}_2$ -Vierringen entsprechend der dreizähligen Symmetrie in der Höhe der M-M-Bindung verbrückt (vgl. Abbildung 2.7).

Tabelle 2.1: Die bekannten gemischtvalenten, binären Indiumchalkogenide im Überblick.

Verbindung	Gitterkonstanten, RG, Z	Farbe	Strukturtyp
<b>In<sub>2</sub>Te<sub>2</sub></b> [9]	$a = 8.454(2) \text{ \AA}$ , $c = 7.152(6) \text{ \AA}$ , $I4/mcm$ , $Z = 8$	keine Angabe	TiSe
<b>In<sub>6</sub>S<sub>7</sub></b> [1]	$a = 9.088(2) \text{ \AA}$ , $b = 3.887(1) \text{ \AA}$ , $c = 17.1666(6) \text{ \AA}$ , $\beta = 101.92(2)^\circ$ , $P2_1/m$ , $Z = 2$	schwarz	eigener Typ
<b>In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub></b> [14]	$a = 9.433(3) \text{ \AA}$ , $b = 4.064(1) \text{ \AA}$ , $c = 17.663(4) \text{ \AA}$ , $\beta = 100.92(2)^\circ$ , $P2_1/m$ , $Z = 2$	schwarz	In <sub>6</sub> S <sub>7</sub>
<b>In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub></b> [19]	$a = 15.296(1) \text{ \AA}$ , $b = 12.308(1) \text{ \AA}$ , $c = 4.0806(5) \text{ \AA}$ , $Pnmm$ , $Z = 4$	schwarz	eigener Typ
<b>In<sub>4</sub>Te<sub>3</sub></b> [19]	$a = 15.619(1) \text{ \AA}$ , $b = 12.749(1) \text{ \AA}$ , $c = 4.4348(3) \text{ \AA}$ ; $Pnmm$ , $Z = 4$	schwarz	In <sub>4</sub> Se <sub>3</sub>
<b>In<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>(I)</b> [23, 24]	$a = 4.3473(6) \text{ \AA}$ , $b = 16.368(2) \text{ \AA}$ , $c = 13.483(2) \text{ \AA}$ , $\beta = 91.91(1)^\circ$ , $Cc$ , $Z = 4$	schwarz	eigener Typ
<b>In<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>(II)</b> [23, 24]	$a = 16.399(2) \text{ \AA}$ , $b = 4.348(1) \text{ \AA}$ , $c = 4.0742(5) \text{ \AA}$ , $\beta = 99.73(1)^\circ$ , $Cc$ oder $C 2/c$ , $Z = 12$	schwarz	eigener Typ
<b>In<sub>7</sub>Te<sub>10</sub></b> [2]	$a = 14.873(4) \text{ \AA}$ , $c = 18.910(4) \text{ \AA}$ , $R32H$ , $Z = 6$	schwarz	Al <sub>7</sub> Te <sub>10</sub>

[9] J.H.C. Hogg, H.H. Sutherland: Indium Telluride. *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 2689-2690. [1] H.-J. Deiseroth, H. Pfeifer, A. Stupperich: Strukturchemie und Valenz von In<sub>6</sub>S<sub>7</sub>: Neubestimmung der Kristallstruktur. *Z. Kristallogr.* **1993**, *207*, 45-52. [14] R. Walther & H. J. Deiseroth: Redetermination of the Crystal Structure of Hexaindium Heptaselenide, In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>. *Z. Kristallogr. NCS* **1995**, *210*, 359-359. [19] U. Schwarz, H. Hillebrecht, H.-J. Deiseroth, R. Walther: In<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> und In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>: Neubestimmung der Kristallstrukturen, druckabhängiges Verhalten und eine Bemerkung zur Nichtexistenz von In<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 342-347. [23] H. J. Deiseroth, P. Amann, H. Thurn: Die Pentatelluride M<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (M = Al, Ga, In): Polymorphie, Strukturbeziehungen und Homogenitätsbereiche. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 985-993. [24] P. Amann: Beiträge zur Strukturchemie der Pentatelluride von Aluminium, Gallium und Indium. *Dissertation*, Universität Stuttgart 1997. [2] H. J. Deiseroth & H. D. Müller: Crystal Structures of Heptagallium Decatelluride, Ga<sub>7</sub>Te<sub>10</sub> and Heptaindium Decatelluride, In<sub>7</sub>Te<sub>10</sub>. *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 57-58.

Es resultiert ein Fragment mit der Zusammensetzung M<sub>14</sub>Te<sub>14</sub>. Erst zwei weitere kristallographisch unabhängige Tellur-Atome, die die viergliedrigen Ringe bzw. die „Doppelbarrelane“ direkt miteinander verknüpfen, ergänzen die Zusammensetzung zu M<sub>7</sub>Te<sub>10</sub>.

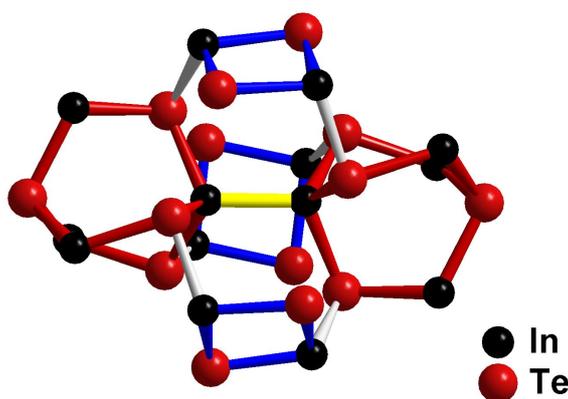


Abbildung 2.7: Strukturdominierendes Fragment der Kristallstruktur von M<sub>7</sub>Te<sub>10</sub> (M = Al, Ga, In). Zwei barrelanartige Fragmente (rot) sind über eine M<sub>2</sub>-Hantel (gelb) mit kovalenter Metall-Metall-Bindung zu einem „Doppelbarrelan“ verknüpft. Zusätzlich sind sie über drei M<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>-Vierringe (blau) verbrückt.

Ein anderer Zugang zur Struktur unterstreicht die strukturelle Verwandtschaft von  $M_7Te_{10}$  zu einer dichten Tetraederpackung. Deiseroth & Müller [2] konnten erstmals zeigen, dass die Anionen die Topologie der  $\beta$ -Manganstruktur besitzen. Neben den Tetraedern als dominierende Baueinheiten existieren demnach auch wenige verzerrte Oktaeder, die als Metaprismen bezeichnet werden. Im Falle der Festkörper  $M_7Te_{10}$  besetzen die  $(M_2)^{4+}$ -Einheiten ausschließlich metaprismatrische und die Metallatome der Oxidationsstufe 3+ geordnet tetraedrische Lücken.

## 2.2.2 Gemischtvalente ternäre Alkalimetallchalkogenoindate

### 2.2.2.1 Gemischtvalent bezüglich Indium

Alle bisher bekannten ternären Festkörper, welche eine in Bezug auf Indium gemischte Valenz zeigen, sind ausschließlich im alkalimetallarmen Bereich der ternären Phasendiagramme M-In-X (M = Alkalimetall bzw. Thallium; X = S, Se, Te) unterhalb des Schnittes  $M_2X-In_2X_3$  lokalisiert. Sie unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung nur wenig und liegen daher eng benachbart (Abbildung 2.1: Phasendiagramm). Alle wichtigen Strukturdaten dieser Verbindungen sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

**$MIn_5S_7$  (M = Na, K):** Die Alkalimetallthioindate  $NaIn_5S_7$  und  $KIn_5S_7$  [5] leiten sich von der in Kapitel 2.2.1.2 beschriebenen gemischtvalenten Verbindung  $In_6S_7 = [In^+] [(In_2)^{4+}] 3[In^{3+}] 7[S^{2-}]$  im Sinne einer Substitution von  $In^+$  durch  $M^+$  (M = Na, K) ab. Die Substitution von  $In^+$  durch  $M^+$  ist allerdings nicht vollständig, so dass die  $M^+$ -Position partiell mit Indium besetzt bleibt (statistische Verteilung). Formal lässt sich also formulieren:

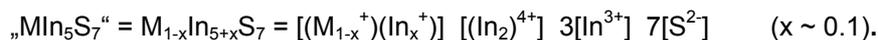


Abbildung 2.8 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur von  $MIn_5S_7$  (M = Na, K) entlang [010].  $M^+$  befindet sich in dieser Verbindung in einer verzerrten, dreifach überkappten, trigonal prismatischen Umgebung von  $S^{2-}$ . Die  $(In_2)^{4+}$ -Ionen bilden ethanaloge  $In_2S_6$ -Gruppen mit kovalenter In-In-Bindung,  $In^{3+}$  ist verzerrt oktaedrisch von  $S^{2-}$  koordiniert, wobei die  $InS_6$ -Oktaeder cis- und trans-kantenverknüpfte Oktaederschichten und Doppeloktaederstränge entlang [010] bilden.

**$MIn_5Se_7$  (M = Na, K):** Pulverröntgenographisch konnte die Existenz der Selenoindate  $NaIn_5Se_7$  und  $KIn_5Se_7$  [26] nachgewiesen werden. Sie leiten sich im Sinne einer Substitution von  $In^+$  durch  $M^+$  (M = Na, K) von der zu  $In_6S_7$  isotypen Selenverbindung  $In_6Se_7$  [20] ab. Über das Verhältnis  $M^+/In^+$  kann jedoch keine Aussage gemacht werden.

**$KIn_5S_6$ :** Ein weiteres Alkalimetallthioindat mit gemischter Valenz der Indiumionen ist  $KIn_5S_6$  [5]. Dieser Feststoff kristallisiert im  $TlIn_5S_6$ -Strukturtyp und entstand aus dem Bestreben,  $Tl^+$  in  $TlIn_5S_6$  [3] durch das praktisch gleich große  $K^+$  zu ersetzen.  $KIn_5S_6$  und  $TlIn_5S_6$  enthalten, bezogen auf eine Formeleinheit, neben  $M^+$  zwei  $(In_2)^{4+}$ -Hanteln sowie ein  $In^{3+}$ -Ion. Ein formelgleiches binäres Indiumsulfid dieser Zusammensetzung existiert zwar („ $In_6S_6$ “ =  $InIn_5S_6$  =  $InS$ , [27]), seine

Indiumteilstruktur besteht jedoch ausschließlich aus  $(\text{In}_2^{4+})$ -Hanteln und kristallisiert infolgedessen in einem anderen Strukturtyp.

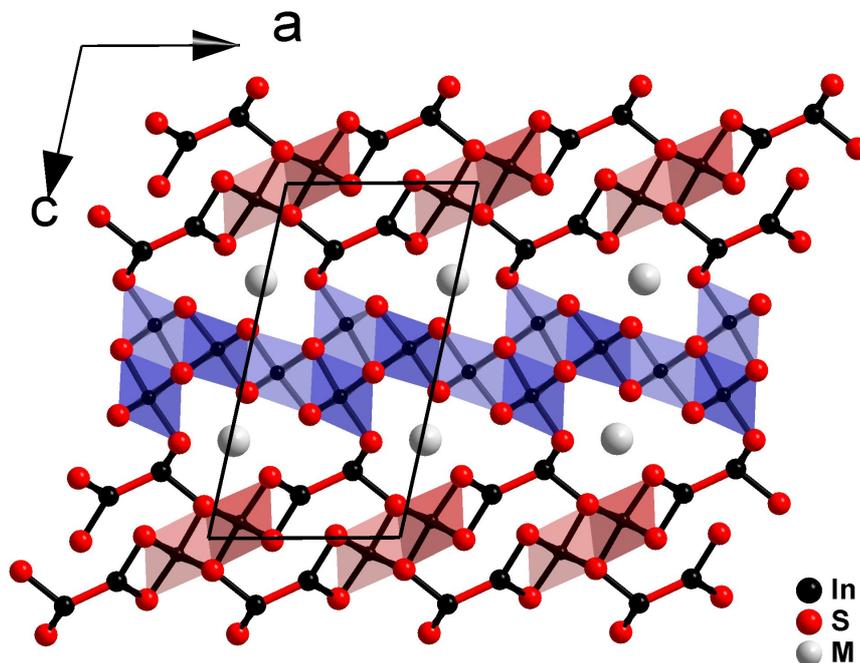
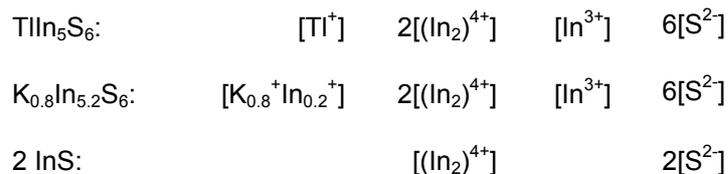


Abbildung 2.8: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{MIn}_5\text{S}_7$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) bzw.  $\text{In}_6\text{S}_7$  entlang  $[010]$ . Cis- und trans-kantenverknüpfte Oktaederschichten sind blau, Doppeloktaederstränge sind rot eingefärbt. Die kovalenten In-In-Bindungen der  $\text{In}_2\text{S}_6$ -Gruppen sind rot hervorgehoben.

Analog der  $\text{MIn}_5\text{S}_7$ -Verbindungen ist die  $\text{M}^+$ -Position in  $\text{KIn}_5\text{S}_6$  partiell durch Indium besetzt ( $\text{K}_{0,8}\text{In}_{5,2}\text{S}_6$ ). Formal kann man  $\text{TlIn}_5\text{S}_6$ ,  $\text{K}_{0,8}\text{In}_{5,2}\text{S}_6$  und  $\text{InS}$  wie folgt beschreiben:



$\text{K}^+$  und  $\text{In}^+$  besetzen in  $\text{KIn}_5\text{S}_6$  mit statistischer Verteilung die  $\text{M}^+$ -Position und werden zweifach überkappt, trigonal prismatisch von Schwefel koordiniert. Indium tritt zusätzlich in Form von kovalent gebundenen  $(\text{In}_2)^{4+}$ -Paaren ( $\text{In}_2\text{S}_6$ - und  $\text{In}_2\text{S}_7$ -Einheiten) sowie als  $\text{In}^{3+}$  in oktaedrischer Schwefelumgebung auf. Die  $\text{InS}_6$ -Oktaeder bilden cis- und trans-kantenverknüpfte Doppeloktaederstränge entlang  $[010]$ . In Abbildung 2.9 ist die Projektion der Kristallstruktur von  $\text{KIn}_5\text{S}_6$  entlang  $[010]$  dargestellt. Alle wichtigen Strukturdaten sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

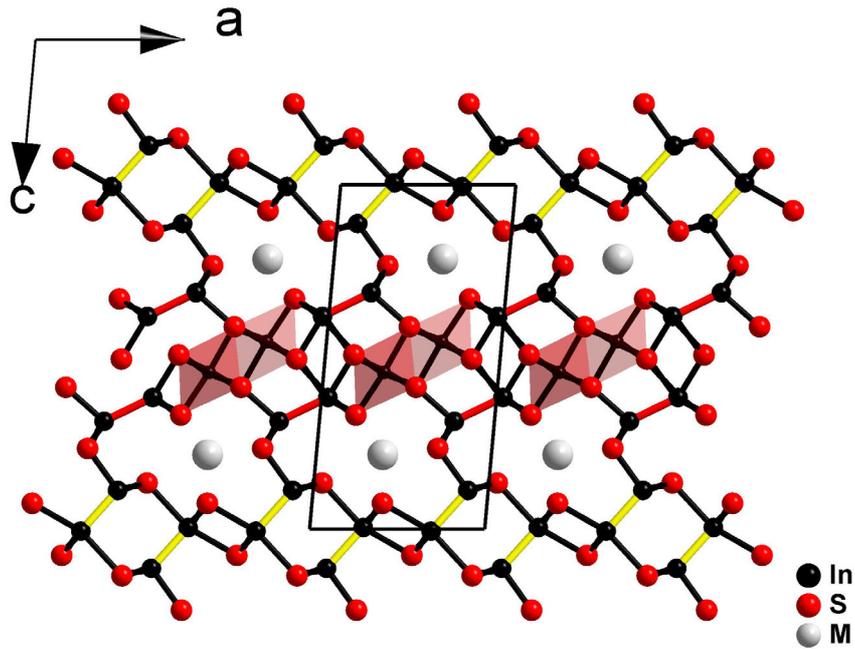


Abbildung 2.9: Projektion der Kristallstruktur von  $Mn_5S_6$  ( $M = K, TI$ ) entlang  $[010]$ .  $InS_6$ -Oktaeder der Doppeloktaederstränge entlang  $[010]$  sind rot eingefärbt. Die kovalenten In-In-Bindungen der  $In_2S_6$ -Gruppen sind rot, die der  $In_2S_7$ -Gruppen gelb dargestellt.

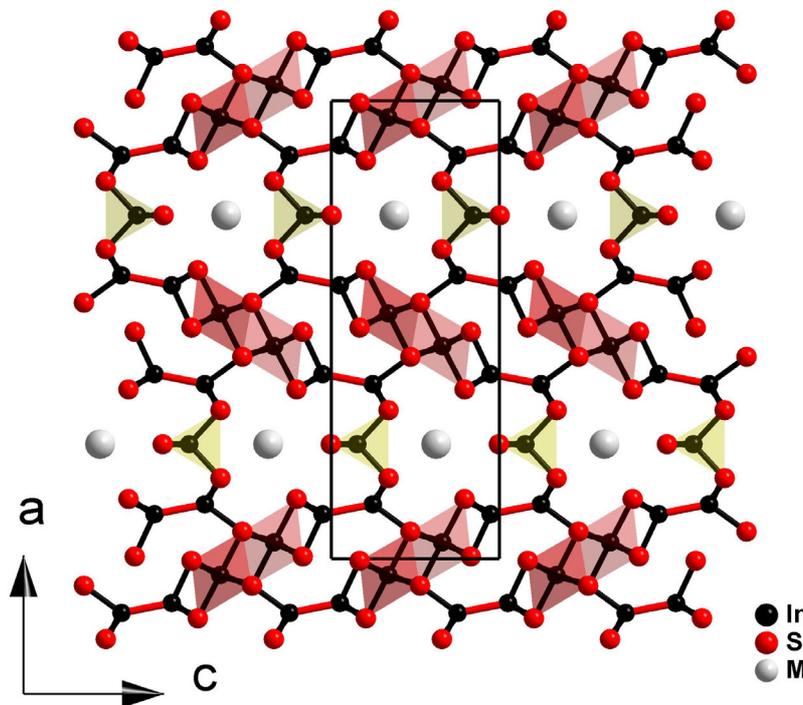


Abbildung 2.10: Projektion der Kristallstruktur von  $Mn_7S_9$  ( $M = Rb, Cs$ ) entlang  $[010]$ . Kovalente In-In-Bindungen ( $In_2S_6$ -Einheiten), sowie  $InS_6$ -Doppeloktaederstränge sind rot hervorgehoben.  $InS_4$ -Tetraederketten sind gelb eingefärbt.

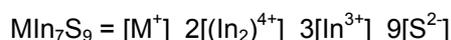
Tabelle 2.2: Die bekannten gemischtvalenten Alkalimetallchalkogenoindate im Überblick.

Verbindung	Gitterkonstanten, RG, Z	Farbe	Strukturtyp
<b>NaIn<sub>5</sub>S<sub>7</sub></b> [5]	$a = 9.030(4) \text{ \AA}$ , $b = 3.849(2)$ , $c = 17.06(9)$ , $\beta = 102.35(2)^\circ$ , $P2_1/m$ , $Z = 2$	rotbraun	In <sub>6</sub> S <sub>7</sub>
<b>NaIn<sub>5</sub>Se<sub>7</sub></b> # [26]	$a = 9.4069(1) \text{ \AA}$ , $b = 4.0372(3)$ , $c = 17.648(2) \text{ \AA}$ , $\beta = 101.41(2)$	rotbraun	In <sub>6</sub> S <sub>7</sub>
<b>KIn<sub>5</sub>S<sub>7</sub></b> [5]	$a = 9.072(3) \text{ \AA}$ , $b = 3.881(2) \text{ \AA}$ , $c = 17.344(7) \text{ \AA}$ , $\beta = 102.59(2)^\circ$ , $P2_1/m$ , $Z = 2$	rotbraun	In <sub>6</sub> S <sub>7</sub>
<b>KIn<sub>5</sub>Se<sub>7</sub></b> # [26]	$a = 9.442(1) \text{ \AA}$ , $b = 4.0665(4) \text{ \AA}$ , $c = 17.818(2) \text{ \AA}$ , $\beta = 101.29(1)^\circ$	rotbraun	In <sub>6</sub> S <sub>7</sub>
<b>KIn<sub>5</sub>S<sub>6</sub></b> [5]	$a = 8.794(2) \text{ \AA}$ , $b = 3.905(1) \text{ \AA}$ , $c = 17.488(3) \text{ \AA}$ , $\beta = 95.14(3)^\circ$ , $P2_1/m$ , $Z = 2$	rotbraun	TlIn <sub>5</sub> S <sub>6</sub>
<b>RbIn<sub>7</sub>S<sub>9</sub></b> [28]	$a = 25.006(2) \text{ \AA}$ , $b = 3.9082(3) \text{ \AA}$ , $c = 8.9184(6) \text{ \AA}$ , $Pm\bar{m}n$ , $Z = 2$	rot	CsIn <sub>7</sub> S <sub>9</sub>
<b>RbIn<sub>7</sub>Se<sub>9</sub></b> # [28]	$a = 25.9111(6) \text{ \AA}$ , $b = 4.0717(6) \text{ \AA}$ , $c = 9.205(2) \text{ \AA}$ , $Pm\bar{m}n$ , $Z = 2$	rot	CsIn <sub>7</sub> S <sub>9</sub>
<b>CsIn<sub>7</sub>S<sub>9</sub></b> [28]	$a = 24.744(5) \text{ \AA}$ , $b = 3.913(1) \text{ \AA}$ , $c = 8.974(2) \text{ \AA}$ , $Pm\bar{m}n$ , $Z = 2$	rot	eigener Typ
<b>CsIn<sub>7</sub>Se<sub>9</sub></b> [28]	$a = 25.805(5) \text{ \AA}$ , $b = 4.078(1) \text{ \AA}$ , $c = 9.253(2) \text{ \AA}$ , $Pm\bar{m}n$ , $Z = 2$	rot	CsIn <sub>7</sub> S <sub>9</sub>

# *pulverröntgenographische Untersuchungen*

[5] H.-J. Deiseroth, C. Reiner: KIn<sub>5</sub>S<sub>6</sub> und MIn<sub>5</sub>S<sub>7</sub> (M = Na, K): Drei neue gemischtvalente Thioindate der Alkalimetalle und ihre kristallchemischen Beziehungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1839. [26] M. Schlosser: Alkalimetallselenoindate. *Diplomarbeit*, Universität Siegen 1999. [28] C. Reiner, H.-J. Deiseroth, M. Schlosser, L. Kienle: Die neuen gemischtvalenten Chalkogenoindate MIn<sub>7</sub>X<sub>9</sub> (M = Rb, Cs; X = S, Se): Strukturchemie, Röntgen- und HRTEM-Untersuchungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 249-257.

**MIn<sub>7</sub>S<sub>9</sub> (M = Rb, Cs):** Die Feststoffe MIn<sub>7</sub>S<sub>9</sub> (M = Rb, Cs) [8, 28] kristallisieren in einem eigenen Strukturtyp. Wie bei MIn<sub>5</sub>S<sub>7</sub> (M = Na, K, Tl) und KIn<sub>5</sub>S<sub>6</sub> findet man in MIn<sub>7</sub>S<sub>9</sub> (M = Rb, Cs) kristallchemisch eindeutig unterscheidbare In<sup>3+</sup>- und In<sup>2+</sup>-Ionen (wiederum in Form von (In<sub>2</sub>)<sup>4+</sup>-Hanteln). Die gemischtvalente Formulierung lautet:



Im Gegensatz zu MIn<sub>5</sub>S<sub>7</sub> (M = Na, K) und KIn<sub>5</sub>S<sub>6</sub> tritt In<sup>3+</sup> jedoch gleichzeitig in *tetraedrischer* und *oktaedrischer* Schwefelkoordination auf. Die InS<sub>6</sub>-Oktaeder bilden cis- und trans-kantenverknüpfte Doppeloktaederstränge, die InS<sub>4</sub>-Tetraeder Einereinfach-Ketten [29] parallel [010]. Die beiden Indiumatome der In<sub>2</sub>-Hanteln sind jeweils dreifach durch Schwefel koordiniert, so dass ethanaloge In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Einheiten mit annähernd ekliptischer Konformation resultieren (vgl. InX, In<sub>6</sub>X<sub>7</sub>, MIn<sub>5</sub>X<sub>7</sub> und KIn<sub>5</sub>S<sub>6</sub>). Die Alkalimetallatome zeigen eine 1+4+4-Koordination und befinden sich in Kanälen die entlang der kristallographischen b-Achse verlaufen. In Abbildung 4.8 ist die Kristallstruktur von CsIn<sub>7</sub>S<sub>9</sub> entlang [010] dargestellt. Alle wichtigen Strukturdaten der Verbindungen MIn<sub>7</sub>S<sub>9</sub> (M = Rb, Cs) sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

**$MIn_7Se_9$  ( $M = Rb, Cs$ ):** Die Kristallstrukturen der Alkalimetallselenoindate  $MIn_7Se_9$  sind zu den entsprechenden formelgleichen Thioindaten isotyp [28]. In Tabelle 2.2 sind die wichtigsten Strukturdaten zusammengestellt.

### 2.2.2.2 Gemischtvalent bezüglich Chalkogen

Eine weitere Verbindung im System Alkalimetall-Indium-Chalkogen, deren Zusammensetzung nicht auf dem Schnitt  $M_2X-In_2X_3$  liegt, ist  $Na_5In_2Te_6$  [30] (Strukturdaten, s. Tabelle 2.3). Es handelt sich hierbei, im Gegensatz zu den oben beschriebenen alkalimetallarmen und bezüglich Indium gemischtvalenten Strukturtypen, um eine alkalimetallreiche (siehe Abbildung 2.1) Verbindung, bei der sich die gemischte Valenz auf das Chalkogen (hier Tellur) bezieht. Einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur zeigt Abbildung 2.11. In  $Na_5In_2Te_6$  sind alle Indiumatome verzerrt tetraedrisch von Tellur koordiniert.

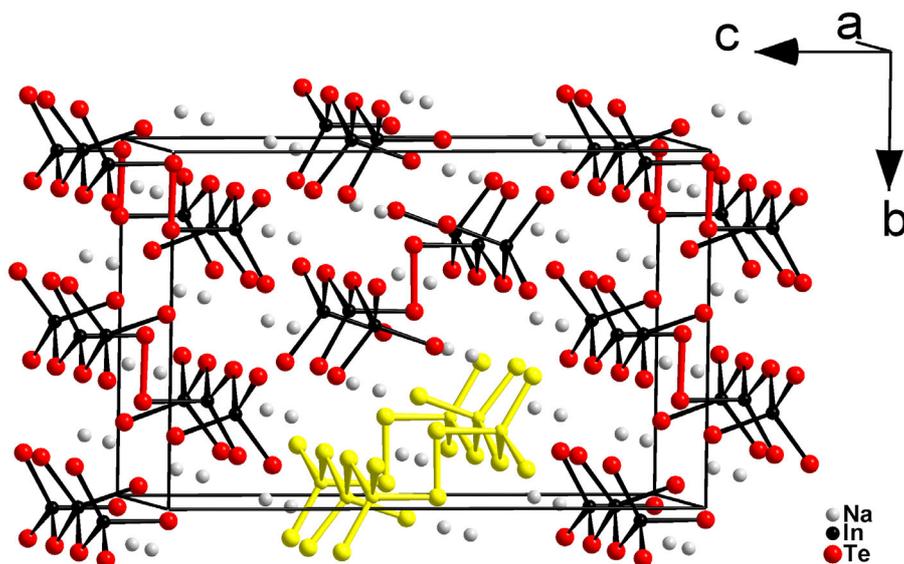
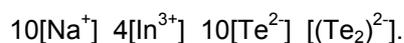


Abbildung 2.11: Die Struktur von  $Na_5In_2Te_6$ . Te-Te-Brücken sind rot und eine charakteristische In-Te-Teilstruktur ist gelb hervorgehoben.

Die  $InTe_4$ -Tetraeder sind über Ecken zu Einereinfachketten [29] verknüpft, die parallel zu  $[100]$  verlaufen. Je zwei Ketten werden durch Te-Te-Brücken, die zwischen jedem zweiten Tetraeder geschlossen werden, zu Bändern weiter vernetzt. Der Te-Te-Abstand beträgt 285.7 pm. Ursache der bezüglich Tellur beobachteten gemischten Valenz sind die Te-Te-Brücken, in denen Tellur in der formalen Oxidationsstufe -1 vorliegt.  $Na_5In_2Te_6$  lässt sich in ionischer Schreibweise daher wie folgt formulieren:



Die Ausbildung von Te-Te-Brücken wird durch eine Verkippung der  $InTe_4$ -Tetraeder gegeneinander ermöglicht bzw. vermieden. Alle Natriumatome besetzen verzerrt oktaedrische Lücken.

Tabelle 2.3: Auswahl der wichtigsten Strukturdaten der bezüglich Tellur gemischtvalenten Verbindung  $\text{Na}_5\text{In}_2\text{Te}_6$ .

Verbindung	Gitterkonstanten, RG, Z	Farbe	Strukturtyp
<b><math>\text{Na}_5\text{In}_2\text{Te}_6</math></b> [30]	$a = 9.021(4) \text{ \AA}$ , $b = 15.361(5)$ , $c = 23.565(5)$ , $Cmc2_1$ , $Z = 8$	dunkelrot	eigener Typ

[30] B. Eisenmann, A. Hofmann, R. Zagler:  $\text{Na}_5\text{InTe}_4$  und  $\text{Na}_5\text{In}_2\text{Te}_6$  – Erste Beispiele für Neso- sowie Ditelluro-verbrückte Inotelluroindate. *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 8-14.

### 2.2.3 „Normalvalente“ Alkalimetallchalkogenoindate auf dem quasibinären Schnitt $\text{M}_2\text{X-In}_2\text{X}_3$ (M = Alkalimetall; X = S, Se, Te)

Die Alkalimetallchalkogenoindate auf dem quasibinären Schnitt  $\text{M}_2\text{X-In}_2\text{X}_3$  lassen sich in drei Gruppen unterteilen. In der ersten Gruppe sind alle Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{MInX}_2$  zusammengefasst ( $\text{M}_2\text{X}:\text{In}_2\text{X}_3 = 1$ ). Die zweite Gruppe beinhaltet die alkalimetallreichen ( $\text{M}_2\text{X}:\text{In}_2\text{X}_3 > 1$ ) und die dritte Gruppe die alkalimetallarmen Verbindungen ( $\text{M}_2\text{X}:\text{In}_2\text{X}_3 < 1$ ).

#### 2.2.3.1 $\text{MInX}_2$ -Phasen ( $\text{M}_2\text{X}:\text{In}_2\text{X}_3 = 1$ )

Die bis zu Beginn dieser Arbeit bekannten Vertreter der  $\text{MInX}_2$ -Phasen sind in Tabelle 2.5 mit ihren wichtigsten Strukturdaten aufgeführt. Das große Radienspektrum der Alkalimetalle (Tabelle 2.4) führt bei diesen Verbindungen zu unterschiedlichen Strukturtypen, deren Auftreten maßgeblich vom Verhältnis der Ionenradien Alkalimetall/Anion abhängt [31].

Tabelle 2.4: Effektive Ionenradien der Alkalimetalle und Chalkogene für CN = 6 [32].

Ion	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{S}^{2-}$	$\text{Se}^{2-}$	$\text{Te}^{2-}$
$r_{\text{Ion}} / \text{\AA}$	0.90	1.16	1.52	1.66	1.81	1.70	1.84	2.07
$\Delta r_{\text{Ion}} / \text{\AA}$		0.26	0.03	0.14	0.15		0.14	0.23

So kristallisieren  $\text{LiInS}_2$  und  $\text{LiInSe}_2$  in der orthorhombischen Kristallstruktur von  $\beta\text{-NaFeO}_2$ . Dieser Strukturtyp ist eine Variante der Wurzitstruktur. Er wird durch eine hexagonal-dichteste Kugelpackung der Chalkogenatome mit geordneter Verteilung der Metallatome auf die Tetraederlücken charakterisiert (Abbildung 2.12b). Für die deutlich größeren  $\text{Na}^+$ -Ionen sind die Tetraederlücken im  $\beta\text{-NaFeO}_2$ -Strukturtyp zu klein und demzufolge kristallisieren  $\text{NaInS}_2$  und  $\text{NaInSe}_2$  im  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Strukturtyp in dem ausreichend große Oktaederlücken genügend Raum für die Alkalimetallkationen bieten. Der  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Strukturtyp stellt eine Ordnungsvariante der Kochsalzstruktur dar. Die Anordnung der Chalkogenatome entspricht einer kubisch-dichtesten Packung deren Oktaederlücken schichtweise mit Alkalimetall- und Indiumatomen besetzt sind (Abbildung 2.12a).

Tabelle 2.5: Die bisher bekannten  $MInX_2$  - Phasen ( $M_2X:In_2X_3 = 1$ ; M = Alkalimetall, X = S, Se, Te) im Überblick.

Verbindung	Gitterkonstanten, RG, Z	Farbe	Strukturtyp
<b>LilnS<sub>2</sub></b> [31]	$a = 6.474(1) \text{ \AA}, b = 6.887(1) \text{ \AA}, c = 8.050(1) \text{ \AA},$ $P2_1nb, Z = 4$	keine Angabe	$\beta$ -NaFeO <sub>2</sub>
<b>LilnSe<sub>2</sub></b> [33]	$a = 7.183(2) \text{ \AA}, b = 8.398(3) \text{ \AA}, c = 6.781(2) \text{ \AA},$ $Pna2_1, Z = 4$	keine Angabe	$\beta$ -NaFeO <sub>2</sub>
<b>LilnSe<sub>2</sub></b> [34]	$a = 5.56(1)$ $Fm\bar{3}m, Z = 2$	schwarz	NaCl Hochdruckphase
<b>LilnTe<sub>2</sub></b> [35]	$a = 6.398(2) \text{ \AA}, c = 12.460(4) \text{ \AA},$ $I\bar{4}2d, Z = 4$	keine Angabe	CuFeS <sub>2</sub>
<b>NalnS<sub>2</sub></b> [36]	$a = 3.80 \text{ \AA}, c = 19.89 \text{ \AA},$ $R\bar{3}m, Z = 3$	gelb	$\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>
<b>NalnSe<sub>2</sub></b> [36]	$a = 3.97 \text{ \AA}, c = 20.89 \text{ \AA},$ $R\bar{3}m, Z = 3$	rot	$\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>
<b>NalnTe<sub>2</sub></b> [37]	$a = 8.33 \text{ \AA}, c = 7.27 \text{ \AA}$ $I4/mcm, Z = 4$	grau metal.	TiSe
<b>KlnS<sub>2</sub>-I</b> [38]	$a = 10.98(3) \text{ \AA}, b = 10.979(3) \text{ \AA}, c = 15.010(5) \text{ \AA},$ $\beta = 100.55(2)^\circ, C2/c, Z = 16$	gelb- orange	TiGaSe <sub>2</sub>
<b>KlnS<sub>2</sub>-II</b> [39]	$a = 7.769(3) \text{ \AA}, c = 6.672(3) \text{ \AA},$ $I4/mcm, Z = 4$	keine Angabe	TiSe Hochdruckphase
<b>KlnS<sub>2</sub>-III</b> [39]	$a = 3.875(2) \text{ \AA}, c = 21.794(5) \text{ \AA},$ $R\bar{3}m, Z = 3$	keine Angabe	$\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub> Hochdruckphase
<b>KlnSe<sub>2</sub></b> [40]	$a = 11.423 \text{ \AA}, b = 11.428 \text{ \AA}, c = 15.621 \text{ \AA}$ $\beta = 100.51^\circ, C2/c, Z = 16$	keine Angabe	TiGaSe <sub>2</sub>
<b>KlnTe<sub>2</sub></b> [37]	$a = 8.52(2) \text{ \AA}, c = 7.39(2) \text{ \AA},$ $I4/mcm, Z = 4$	grau	TiSe
<b>RblnS<sub>2</sub><sup>#</sup></b> [41]	$a = 15.64 \text{ \AA}, b = 11.10 \text{ \AA}, c = 11.09 \text{ \AA}$ $\beta = 100^\circ$	gelb	TiGaSe <sub>2</sub>
<b>RblnSe<sub>2</sub></b> [26]	$a = 11.469(2) \text{ \AA}, b = 11.463(2) \text{ \AA}, c = 16.165(3)$ $\text{ \AA}, \beta = 100.23^\circ, C2/c, Z = 16$	gelb	TiGaSe <sub>2</sub>
<b>RblnTe<sub>2</sub></b> [42]	$a = 8.817(1) \text{ \AA}, c = 7.376(1) \text{ \AA}$ $I4/mcm, Z = 4$	rot	TiSe
<b>CslnS<sub>2</sub><sup>#</sup></b> [41]	$a = 16.08 \text{ \AA}, b = 11.14 \text{ \AA}, c = 11.31 \text{ \AA},$ $\beta = 101^\circ$	tiefgelb	TiGaSe <sub>2</sub>

# pulverröntgenographische Untersuchungen; [31] Z. Z. Kish, E. Yu. Peresh, V. B. Lazarev, E. E. Semrad: Systematics and the Rules of Variations in the Properties of A<sup>IV</sup>B<sup>III</sup>C<sub>2</sub><sup>VI</sup>-Type Compounds. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1985**, 280(2), 398. [26] M. Schlosser: Alkalimetallselenoindate. *Diplomarbeit*, Universität Siegen 1999. [33] W. Hönle, G. Kühn, H. Neumann: Die Kristallstruktur von LilnSe<sub>2</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 161. [34] H. J. Beister, K. Syassen, W. Hönle, G. Kühn: Phasenumwandlungen von LilnSe<sub>2</sub> unter Druck. *Z. Kristallogr.* **1989**, 186, 27. [35] W. Hönle, G. Kühn, H. Neumann: Die Kristallstruktur von LilnTe<sub>2</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 532, 150. [36] R. Hoppe, W. Lidecke, F.-C. Frorath: Zur Kenntnis von NalnS<sub>2</sub> und NalnSe<sub>2</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 309, 49. [37] E. R. Franke & H. Schäfer: Zur Strukturchemie ternärer Telluride der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der 3. Hauptgruppe. *Z. Naturforsch.* **1972**, 27b, 1308 [38] C. K. Lowe-Ma, D. O. Kipp, T. A. Vanderah: On the Crystal Structure of KlnS<sub>2</sub>-I. *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 520. [39] K.-J. Range & G. Mahlberg: Hochdruckumwandlungen der Alkalithioindate KlnS<sub>2</sub>, RblnS<sub>2</sub> und CslnS<sub>2</sub>. *Z. Naturforsch.* **1975**, 30b, 81. [40] B. Krebs: Thio- und Selenverbindungen von Hauptgruppenelementen – neue anorganische Oligomere und Polymere. *Angew. Chem.* **1983**, 95, 113. [41] H. Schubert & R. Hoppe: Zur Kenntnis der RblnS<sub>2</sub>-Strukturfamilie. *Z. Naturforsch.* **1970**, 25b, 886. [42] S. S. Dhingra & R. C. Haushalter: One-dimensional Inorganic Polymers: Synthesis and Structural Characterization of the Main-Group Metal Polymers K<sub>2</sub>HgSnTe<sub>4</sub>, (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>HgSnTe<sub>4</sub>, (PhP<sub>4</sub>)<sub>2</sub>GelnTe<sub>4</sub> and RblnTe<sub>2</sub>. *Chem. Mat.* **1994**, 6, 2376.

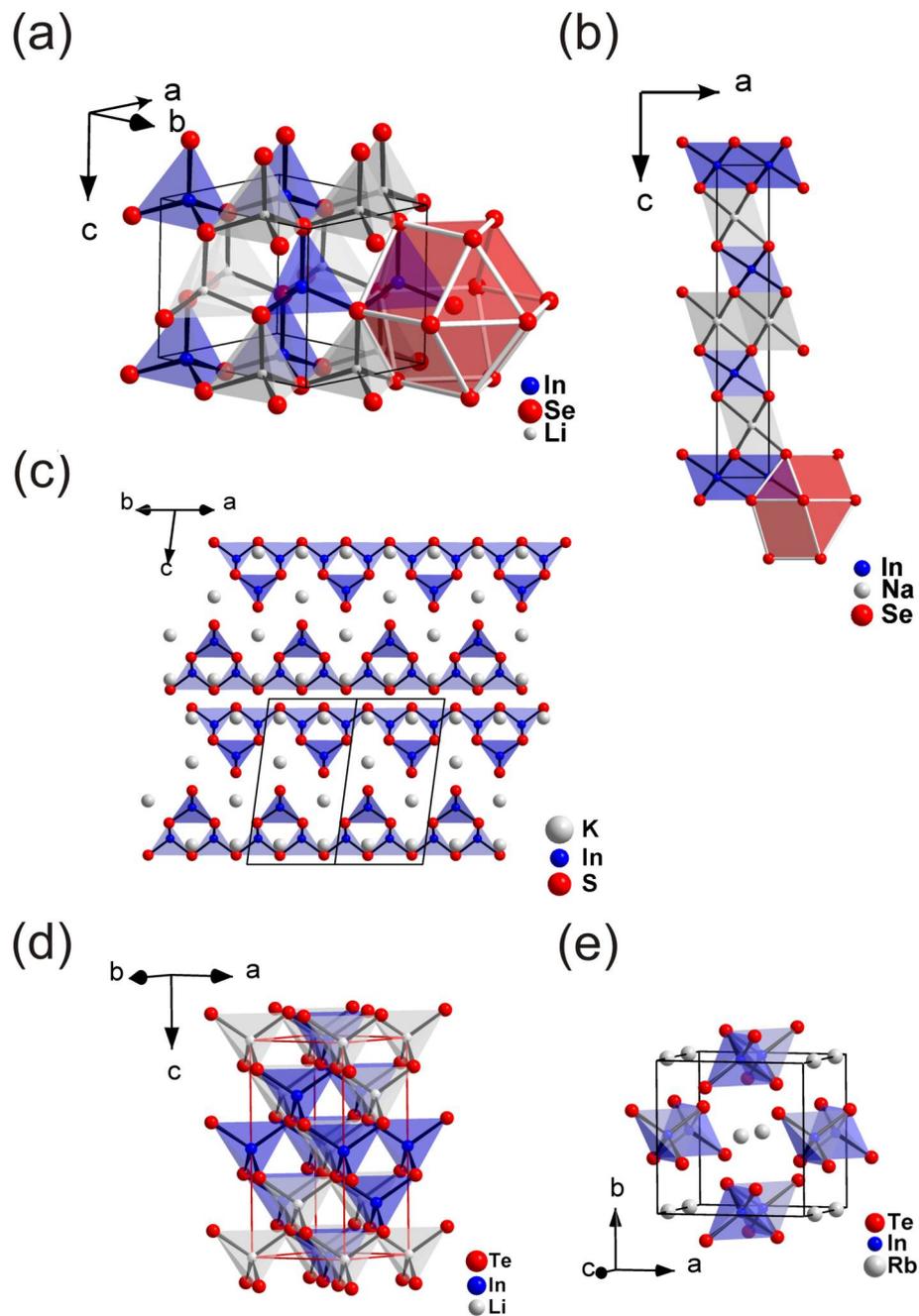


Abbildung 2.12: Projektionen der Kristallstrukturen von  $\text{MInX}_2$ -Phasen: (a)  $\text{LiInSe}_2$  ( $\beta\text{-NaFeO}_2$ -Typ,  $\text{InSe}_4$ -Tetraeder: blau,  $\text{LiSe}_4$ -Tetraeder: grau,  $\text{SeSe}_{12}$ -Antikuboktaeder: rot (hcp)); (b)  $\text{NaInSe}_2$  ( $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Typ,  $\text{InSe}_6$ -Oktaeder: blau,  $\text{NaSe}_6$ -Oktaeder: grau,  $\text{SeSe}_{12}$ -Kuboktaeder: rot (ccp)); (c)  $\text{KInS}_2$  ( $\text{TiGaSe}_2$ -Typ,  $\text{InS}_4$ -Tetraeder: blau); (d)  $\text{LiInTe}_2$  ( $\text{Chalkopyrit-(CuFeS}_2\text{)-Strukturtyp}$ ,  $\text{InTe}_4$ -Tetraeder: blau,  $\text{LiTe}_4$ -Tetraeder: grau); (e)  $\text{RbInTe}_2$  ( $\text{TiSe-Strukturtyp}$ ,  $\text{InTe}_4$ -Tetraeder: blau).

Der Übergang zu dem schwereren homologen Kalium ( $\text{KInS}_2$ ) in der Gruppe der Alkalimetalle ist mit einer weiteren deutlichen Zunahme des Ionenradius verbunden. Die oktaedrische Koordination der Alkalimetallkationen im  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Typ ist für das  $\text{K}^+$ -Ion unzureichend, d. h. ein weiterer Strukturtyp mit ausreichend großer Lücke wird bevorzugt.  $\text{KInS}_2$  kristallisiert deshalb im  $\text{TiGaSe}_2$ -Strukturtyp. Hier bildet die In-S-Teilstruktur Schichten, zwischen denen das Alkalimetall

ausreichend große zweifach überkappte, trigonal-prismatische Lücken besetzt. Innerhalb der Schichten ist Indium tetraedrisch von Schwefel koordiniert (Abbildung 2.12c).

Trotz der relativ großen Radienunterschiede von Kalium, Rubidium und Cäsium kristallisieren die entsprechenden  $MInX_2$ -Phasen ( $X = S, Se$ ) alle im  $TIGaSe_2$  – Strukturtyp. Der Vergleich der Gitterkonstanten zeigt, dass sich jeweils nur die zu den In-S-Schichten *senkrechte* Achse deutlich verändert (Tabelle 2.5). Somit erlaubt dieser Strukturtyp den Einbau von einwertigen Ionen in einem großen Radienbereich.

Die Koordinationszahl der Alkalimetalle vergrößert sich innerhalb der oben beschriebenen Reihe mit steigender Ordnungszahl von vier in  $LiInS_2/LinSe_2$  über sechs in  $NaInS_2/NaInSe_2$  bis auf acht in  $KInS_2/KInSe_2$ ,  $RbInS_2/RbInSe_2$  und  $CsInS_2/CsInSe_2$ .

Tabelle 2.6: Strukturtypen der  $MInX_2$ -Phasen.

Thioindate		Selenoindate		Telluroindate	
Verbindung	Strukturtyp	Verbindung	Strukturtyp	Verbindung	Strukturtyp
$LiInS_2$	$\beta$ - $NaFeO_2$	$LiInSe_2$	$\beta$ - $NaFeO_2$	$LiInTe_2$	$CuFeS_2$
$NaInS_2$	$\alpha$ - $NaFeO_2$	$NaInSe_2$	$\alpha$ - $NaFeO_2$	$NaInTe_2$	TiSe
$KInS_2$	$TIGaSe_2$	$KInSe_2$	$TIGaSe_2$	$KInTe_2$	TiSe
$RbInS_2$	$TIGaSe_2$	$RbInSe_2$	$TIGaSe_2$	$RbInTe_2$	TiSe
$CsInS_2$	$TIGaSe_2$	$CsInSe_2$	$TIGaSe_2$	$CsInTe_2$	?

Der Vergleich der Schwefel- und Selenverbindungen zeigt, dass bei gegebenem  $M^+$ -Ion die  $MInX_2$ -Phasen jeweils im gleichen Strukturtyp kristallisieren (Tabelle 2.6). Der Radienunterschied von Schwefel und Selen hat demnach keinen Einfluss auf den Strukturtyp. Im Gegensatz dazu verlangen die entsprechenden Tellurverbindungen aufgrund der deutlich größeren  $Te^{2-}$ -Ionen andere Strukturvarianten. Dies äußert sich im Falle von  $LiInTe_2$  in der Ausbildung einer Variante der Zinkblende ( $ZnS$ ), deren Tetraederlücken abwechselnd durch  $Li^+$ - und  $In^{3+}$ -Ionen besetzt sind (*Chalkopyrit-( $CuFeS_2$ )-Strukturtyp*, Abbildung 2.12d).

Für die  $MInTe_2$ -Phasen der Alkalimetalle Natrium, Kalium und Rubidium ist die Anordnung der Atome entsprechend der  $T/Se$ -Struktur ( $[Ti^+][Ti^{3+}]2[Se^{2-}]$ ) [43] am günstigsten. In Abbildung 2.12e ist ein Ausschnitt der im  $T/Se$ -Strukturtyp kristallisierenden Verbindung  $RbInTe_2$  dargestellt. Unendliche Ketten von kantenverknüpften  $InTe_4$ -Tetraedern verlaufen entlang [001]. Die  $K^+$ -Ionen sind quadratisch-antiprismatisch von Selen koordiniert (CN = 8).

Die Kristallstruktur der Cäsiumverbindung ( $CsInTe_2$ ) ist in der Literatur nicht beschrieben.

### 2.2.3.2 Alkalimetallarme Verbindungen ( $M_2X:In_2X_3 < 1$ )

Die zu Beginn dieser Arbeit bekannten alkalimetallarmen Chalkogenoindate auf dem Schnitt  $M_2X-In_2X_3$  mit einem Verhältnis der binären Phasen  $M_2X:In_2X_3 < 1$  sind in Tabelle 2.7 mit ihren wichtigsten Strukturdaten zusammengestellt. Es handelt sich zum einen um Verbindungen der Zusammensetzung  $MIn_5S_8$ , welche den geringsten Alkalimetallgehalt aufweisen ( $M_2S:In_2S_3 = 1:5$ ,  $M = K, Rb, Cs$ ), zum anderen um die aufgefüllten  $\beta$ -Mn-Phasen  $Na_2In_6Se_{10}$ ,  $Na_2In_6Te_{10}$  und  $K_2In_6Te_{10}$  ( $M_2X:In_2X_3 = 1:3$ ).

Tabelle 2.7: Die zu Beginn dieser Arbeit bekannten alkalimetallarmen Chalkogenoindate auf dem Schnitt  $M_2X:In_2X_3$  ( $M_2X:In_2X_3 < 1$ ).

Verbindung	Gitterkonstanten, RG, Z	Farbe	Strukturtyp
$KIn_5S_8$ [44]	$a = 19.054(4) \text{ \AA}$ , $b = 9.213(2) \text{ \AA}$ , $c = 3.8463(4) \text{ \AA}$ , $\gamma = 103.27(2)^\circ$ , $B2/m$ ; $Z = 2$	gelb	eigener Typ
$RbIn_5S_8$ [45]	$a = 18.995(5) \text{ \AA}$ , $b = 3.852(1) \text{ \AA}$ , $c = 9.233(3) \text{ \AA}$ , $\beta = 102.75(2)^\circ$ , $C2/m$ , $Z = 2$	gelb	$KIn_5S_8$
$CsIn_5S_8$ [45]	$a = 19.116(7) \text{ \AA}$ , $b = 3.864(2) \text{ \AA}$ , $c = 9.321(4) \text{ \AA}$ , $\beta = 102.15(3)^\circ$ , $C2/m$ , $Z = 2$	gelb	$KIn_5S_8$
$Na_2In_6Se_{10}$ [46]	$a = 24.570(4) \text{ \AA}$ , $c = 17.414(4) \text{ \AA}$ , $P3_2$ , $Z = 18$	rot	$\beta$ -Mn-Phase
$Na_2In_6Te_{10}$ # [47]	$a = 15.162(2) \text{ \AA}$ , $c = 18.530(2) \text{ \AA}$ , $R32$ , $Z = 6$	schwarz	$Na_2Ge_6Te_{10}$ $\beta$ -Mn-Phase
$K_2In_6Te_{10}$ # [47]	$a = 15.459(1) \text{ \AA}$ , $c = 19.124(5) \text{ \AA}$ , $R32$ , $Z = 6$	schwarz	$Na_2Ge_6Te_{10}$ $\beta$ -Mn-Phase

[44] D. Carré, M. P. Pardo: Structure de l'Octasulfure de Pentaindium et de Potassium,  $In_5KS_8$ . *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 822-824. [45] H.-J. Deiseroth: Splitpositionen für Alkalimetallkationen in den Thioindaten  $MIn_5S_8$  ( $M = K, Rb, Cs$ )?. *Z. Kristallogr.* **1986**, 177, 307-314. [46] L. Kienle, V. Duppel, A. Simon, H. J. Deiseroth: Ordnungsvarianten in ternären Chalkogeniden mit aufgefüllter  $\beta$ -Manganstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 443-453. [47] L. Kienle: Chalkogenide mit aufgefüllter  $\beta$ -Manganstruktur. Überstrukturen, Symmetriebeziehungen, Ordnungsphänomene und Ionenleitung. *Dissertation*, Universität Siegen 1998.

Die  $MIn_5S_8$ -Phasen ( $M = K, Rb, Cs$ ) kristallisieren alle im gleichen Strukturtyp ( $KIn_5S_8$ -Typ). Im Gegensatz zu den im  $TIGaSe_2$ -Typ kristallisierenden  $MInX_2$ -Phasen mit zweidimensionaler In-S-Teilstruktur, beobachtet man hier eine dreidimensionale In-S-Teilstruktur (Abbildung 2.13), die nur eine geringe Flexibilität gegenüber den Radienunterschieden der einwertigen Ionen zeigt und in infolgedessen nur eine geringe Änderung der Gitterkonstanten in der Reihe K-, Rb- und  $CsIn_5S_8$  zulässt. Bei der Strukturverfeinerung führt dies zu großen thermischen Auslenkungsparametern, insbesondere für die Elemente Kalium und Rubidium.

Die ungewöhnlich große Koordination der Alkalimetallatome entspricht in der ersten Koordinationssphäre einem Parallelepipet (4+4-Umgebung). Diese sind miteinander verknüpft und bilden röhrenförmige Hohlräume entlang [010]. Die drei kristallographisch inäquivalenten Indiumatome sind zum Teil stark verzerrt oktaedrisch von Schwefel koordiniert. Für  $In_3$  findet man

eine 4+2-Umgebung. Zusätzlich kann der  $\text{KIn}_5\text{S}_8$ -Strukturtyp als ein Beispiel für eine stark verzerrte dichteste Packung zweier entgegengesetzt geladener Ionen ( $\text{M}^+$  und  $\text{S}^{2-}$ ) betrachtet werden, deren Oktaederlücken zu  $\frac{5}{9}$  durch  $\text{In}^{3+}$ -Ionen besetzt sind. Zur Verdeutlichung der Packung ist eine hexagonal dichtest gepackte Schicht als Projektion entlang der Stapelrichtung in Abbildung 2.14 dargestellt.

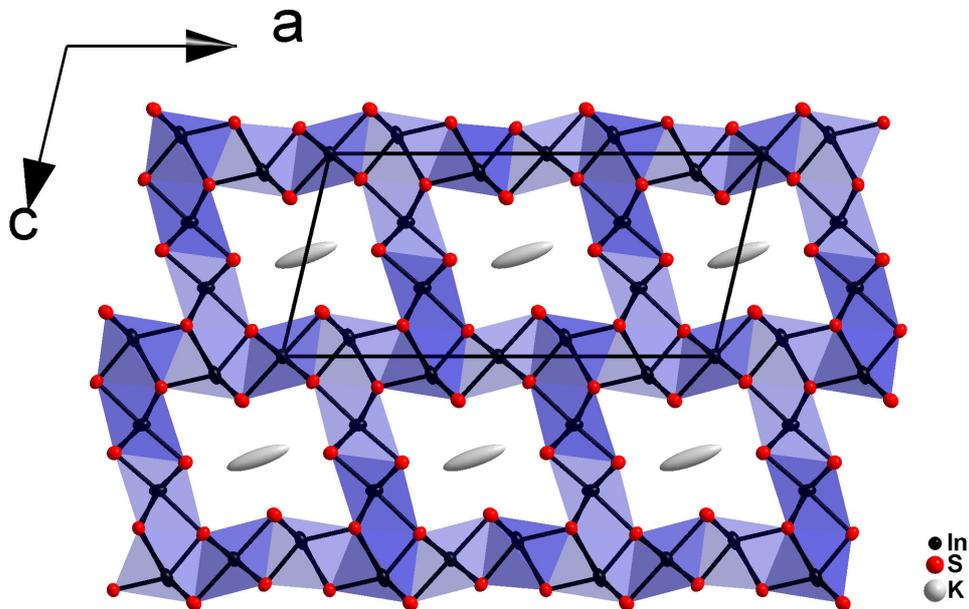


Abbildung 2.13: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{MIn}_5\text{S}_8$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). Grundlage dieser Darstellung sind die Daten der Verbindung  $\text{KIn}_5\text{S}_8$  [45] bei Verfeinerung in der Raumgruppe  $C2/m$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 90%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

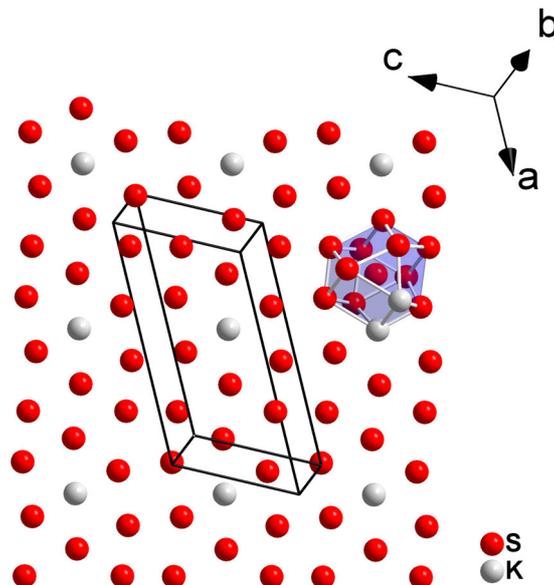


Abbildung 2.14: Beispiel einer dicht gepackten Schicht aus  $\text{K}^+$  und  $\text{S}^{2-}$ -Ionen in  $\text{KIn}_5\text{S}_8$ . Für eines der Schwefelatome ist die kuboktaedrische Koordination dargestellt.

Die Verbindungen  $M_2In_6X_{10}$  ( $M = Na, K$ ;  $X = Se, Te$ ) gehören zu der Gruppe der nichtmetallischen aufgefüllten  $\beta$ -Manganphasen. Die Anionenteilstruktur dieser Festkörper bildet eine dichte Tetraederpackung, wobei die Positionen der Anionen topologisch identisch sind mit der Anordnung von Mn-Atomen in  $\beta$ -Mn. Dementsprechend werden auch hier in hoher Dichte ecken-, kanten- und flächenverknüpfte  $X_4$ -Tetraeder beobachtet. Neben den Tetraedern als dominierende Baueinheit der Struktur existieren auch wenige verzerrte Oktaeder (ein verzerrtes Oktaeder entspricht vier Tetraedern), die als Metaprismen bezeichnet werden. Die Kationen besetzen einen Bruchteil der tetraedrischen und, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, auch häufig nur einen Bruchteil der metaprisatischen Lücken dieses  $\beta$ -Mangangerüsts.

### 2.2.3.3 Alkalimetallreiche Verbindungen ( $M_2X:In_2X_3 > 1$ )

Beim Übergang zu den alkalimetallreicheren Verbindungen auf dem Schnitt  $M_2X-In_2X_3$  mit  $M_2X:In_2X_3 > 1$  (M = Alkalimetall; X = S, Se, Te) wird die In-S-Teilstruktur zunehmend niederdimensionaler. Die wichtigsten Strukturdaten dieser Verbindungen sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst. Strukturausschnitte sind in Abbildung 2.15 dargestellt.

Tabelle 2.8: Die bisher bekannten alkalimetallreichen ( $M_2X:In_2X_3 > 1$ ) Chalkogenoindate auf dem Schnitt  $M_2X-In_2X_3$  im Überblick.

Verbindung	Gitterkonstanten, RG, Z	Farbe	Strukturtyp
<b>Rb<sub>4</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub></b> [48]	$a = 9.317(2) \text{ \AA}$ , $b = 10.976(3) \text{ \AA}$ , $c = 7.612(2) \text{ \AA}$ , $\alpha = 111.32(2)^\circ$ , $\beta = 94.70(2)^\circ$ , $\gamma = 103.70(2)^\circ$ , $P\bar{1}$ , Z = 2	farblos	eigener Typ
<b>Rb<sub>4</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>5</sub></b> [40]	keine Angabe	keine Angabe	Rb <sub>4</sub> In <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
<b>Na<sub>7</sub>In<sub>3</sub>Se<sub>8</sub></b> [49]	$a = 13.506(5) \text{ \AA}$ , $b = 6.747(3) \text{ \AA}$ , $c = 10.438(4) \text{ \AA}$ , $\alpha = 90.16(6)^\circ$ , $\beta = 91.24(6)^\circ$ , $\gamma = 90.00(6)^\circ$ , $P\bar{1}$ , Z = 2	gelb	eigener Typ
<b>Na<sub>6</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b> [50]	$a = 15.945(6) \text{ \AA}$ , $b = 13.456(6) \text{ \AA}$ , $c = 7.358(4) \text{ \AA}$ , $\beta = 117.41(6)^\circ$ , C2/c, Z = 4	keine Angabe	eigener Typ
<b>Rb<sub>6</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b> [48]	$a = 8.953(2) \text{ \AA}$ , $b = 13.569(2) \text{ \AA}$ , $c = 7.918(2) \text{ \AA}$ , $\beta = 101.53(2)^\circ$ , C2/m, Z = 2	farblos	eigener Typ
<b>Na<sub>5</sub>InS<sub>4</sub></b> [51]	$a = 6.802(4) \text{ \AA}$ , $b = 8.835(5) \text{ \AA}$ , $c = 7.806(4) \text{ \AA}$ , $\beta = 90.61(6)^\circ$ , P2 <sub>1</sub> /m, Z = 2	farblos	eigener Typ
<b>Na<sub>5</sub>InTe<sub>4</sub></b> [30]	$a = 7.427(4) \text{ \AA}$ , $b = 20.154(8) \text{ \AA}$ , $c = 17.736(6) \text{ \AA}$ , Pbcn, Z = 8	dunkelrot	eigener Typ

[48] H.-J. Deiseroth: Rb<sub>6</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> und Rb<sub>4</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, zwei neue Thioindate mit isolierten und verknüpften [In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>-Anionen. *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 953. [40] B. Krebs: Thio- und Selenverbindungen von Hauptgruppenelementen – neue anorganische Oligomere und Polymere. *Angew. Chem.* **1983**, 95, 113. [49] B. Eisenmann, A. Hofmann: Crystal structure of heptasodium catena-octaselenidotriindate(III), Na<sub>7</sub>In<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>. *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 159. [50] B. Eisenmann, A. Hofmann: Crystal structure of hexasodium di-μ-thio-bis(dithioindate), Na<sub>6</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 151. [51] B. Eisenmann, A. Hofmann: Crystal structure of pentasodium tetrathioindate(III), Na<sub>5</sub>InS<sub>4</sub>. *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 169. [30] B. Eisenmann, A. Hofmann, R. Zagler: Na<sub>5</sub>InTe<sub>4</sub> und Na<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> – Erste Beispiele für Neso- sowie Ditelluro-verbrückte Inotelluroindate. *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 8-14.

Die Struktur von Rb<sub>4</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ist durch das Vorliegen von kantenverknüpften Tetraedern ([In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>-Einheiten) gekennzeichnet, die über je zwei inversionssymmetrische endständige S-Atome zu einer eindimensional unendlichen Kette <sup>1</sup><sub>∞</sub>[In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>]<sup>4-</sup> verknüpft sind. In Na<sub>7</sub>In<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> sind In<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>-Einheiten und InSe<sub>4</sub>-Tetraeder alternierend zu einer eindimensional unendlichen Kette <sup>1</sup><sub>∞</sub>[In<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>]<sup>7-</sup> verknüpft. Na<sub>6</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub> und Rb<sub>6</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, die nicht isotyp sind, enthalten isolierte [In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>-Gruppen aus jeweils zwei kantenverknüpften InS<sub>4</sub>-Tetraedern. In den alkalimetallreichsten Phasen Na<sub>5</sub>InX<sub>4</sub> (X = S, Te) ist Natrium in eine Matrix aus isolierten [InX<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>-Tetraedern eingebettet. Die Verbindungen Na<sub>5</sub>InS<sub>4</sub> und Na<sub>5</sub>InTe<sub>4</sub> kristallisieren nicht isotyp.

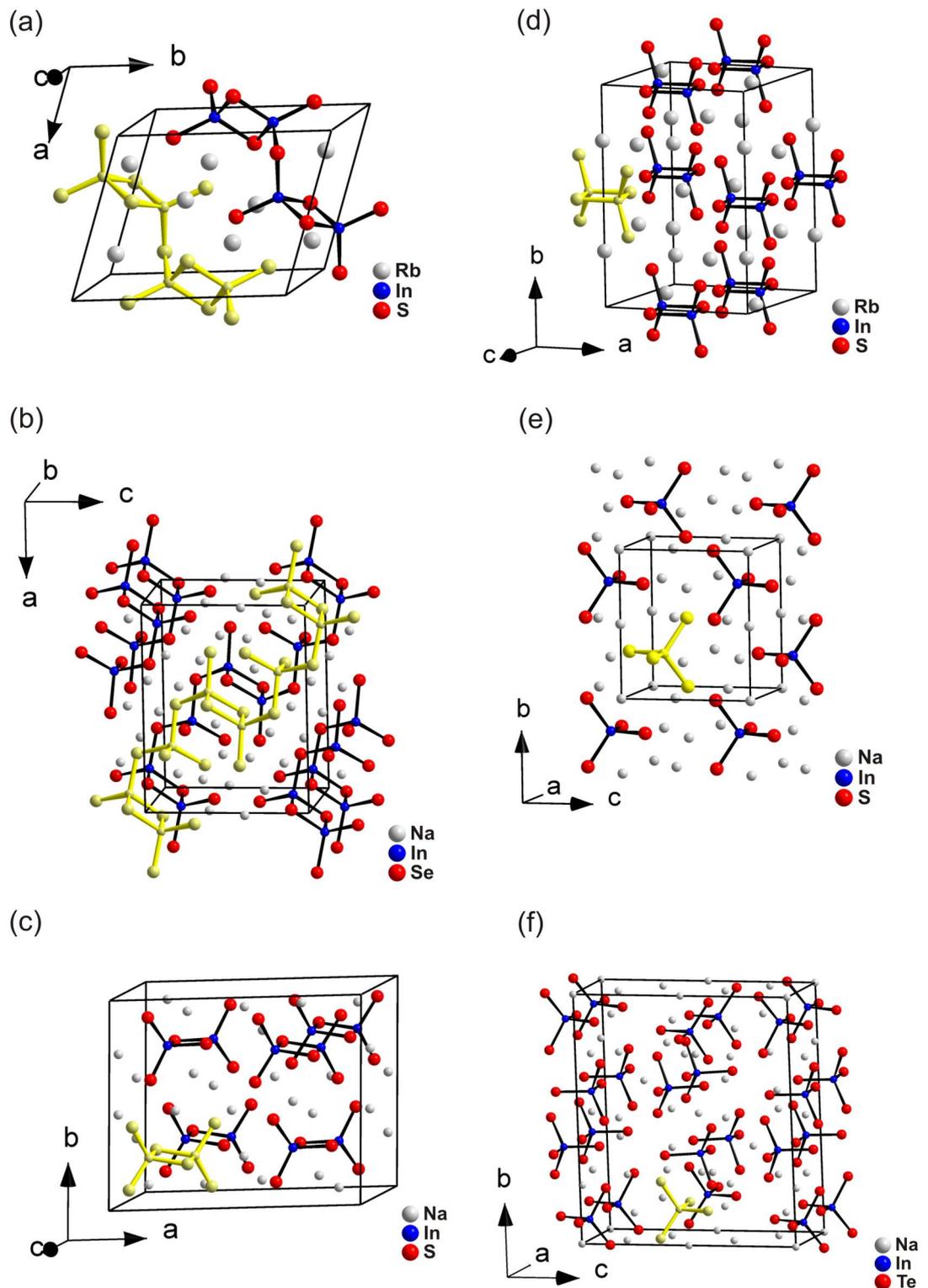


Abbildung 2.15: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$  (a),  $\text{Na}_7\text{In}_3\text{Se}_8$  (b),  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$  (c),  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$  (d),  $\text{Na}_5\text{InS}_4$  (e) und  $\text{Na}_5\text{InTe}_4$  (f). Mit steigendem Alkalimetallgehalt wird die  $\text{InX}$ -Teilstruktur ( $\text{X} = \text{Chalkogen}$ ) zunehmend niedrigerdimensionaler. Ein charakteristisches  $\text{InX}$ -Strukturelement ist für jeden Strukturtyp gelb hervorgehoben.

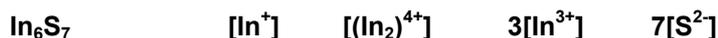
### 2.3 Das Baukastenprinzip

Das primäre Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer Verbindungen in den Systemen Alkalimetall-Indium-Chalkogen, mit besonderem Augenmerk auf *gemischtvalente* Vertreter.

In einem ternären Phasensystem ergeben sich prinzipiell unendlich viele mögliche Zusammensetzungen, insbesondere dann, wenn die zu erwartenden Verbindungen nicht auf quasi-binären Schnitten liegen können.

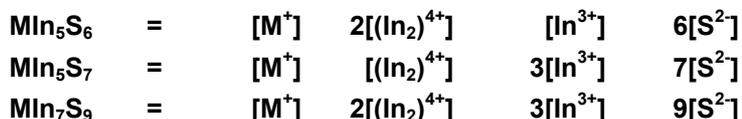
Die Wahrscheinlichkeit neue Verbindungen in diesen Systemen zu finden, kann jedoch durch geeignete Synthesekonzepte erhöht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Auffindung neuer, in erster Linie gemischtvalenter Verbindungen, Konzepte verwendet, die aus einzelnen Verbindungen und aus Gemeinsamkeiten der bereits bekannten Verbindungen abgeleitet werden konnten [8, 28].

Ein erstes Konzept zur Syntheseplanung, das bereits in früheren Arbeiten zugrunde gelegt wurde [8, 28], ergibt sich aus der gemischtvalenten Formulierung der Verbindung  $\text{In}_6\text{S}_7$  (dem bislang einzigen Sulfid mit Indium in der Oxidationsstufe +1):

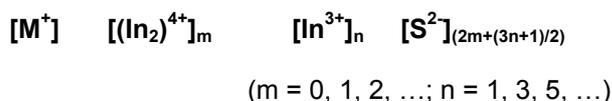


Es bietet sich für erste Syntheseversuche an, die unterschiedlichen Indiumspezies systematisch durch andere Elemente zu ersetzen. Eine Substitution der dreiwertigen Spezies z.B. durch Aluminium, Gallium oder durch Übergangselemente führte zunächst nicht zu neuen Phasen. Im Falle einer Substitution der  $\text{In}^+$ -Ionen durch  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  [5] (s. Tabelle 2.2) und  $\text{Tl}^+$  [4, 6, 20] konnten dagegen neue ternäre Verbindungen synthetisiert werden. Weiterhin resultierten aus diesen Experimenten zwei neue gemischtvalente Strukturtypen mit den Summenformeln  $\text{MIn}_5\text{S}_6$  ( $\text{M} = \text{Tl}, \text{K}$ ) [3, 5] und  $\text{MIn}_7\text{Ch}_9$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}; \text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$ ) [8, 28].

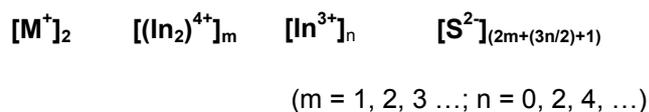
Ein Vergleich der gemischtvalenten Formulierungen dieser Verbindungen, die in drei unterschiedlichen Strukturtypen kristallisieren, zeigt, dass neben *einem*  $\text{M}^+$ -Ion unterschiedliche Verhältnisse von  $(\text{In}_2)^{4+}$ -Hanteln und  $\text{In}^{3+}$ -Ionen auftreten:



Hieraus lässt sich eine allgemeine Formel ableiten, die alle denkbaren Permutationen dieses Systems angibt:



Werden zwei  $M^+$ -Ionen pro Formeleinheit zugelassen, ergibt sich eine zweite allgemeine Formel:



Auf der Grundlage dieser allgemeinen Beziehungen konnten nun zielgerichtet Reaktionsansätze bearbeitet werden, deren Zusammensetzungen sich gewünschten gemischtvalenten Verbindungsklassen zuordnen lassen.

Ein weiteres Konzept zur systematischen Syntheseplanung kann aus einem Vergleich der Kristallstrukturen der drei Strukturtypen  $MIn_5S_6$ ,  $MIn_5S_7$  und  $MIn_7S_9$  abgeleitet werden:

$MIn_5S_6$ ,  $MIn_5S_7$ , und  $MIn_7S_9$  unterscheiden sich bezüglich ihrer Zusammensetzung nur wenig und liegen deshalb im Phasendreieck Alkalimetall-Indium-Schwefel dicht benachbart. Vergleicht man die Gitterkonstanten dieser Verbindungen (Tabelle 2.9), so fällt auf, dass jeweils zwei der drei Achsen fast identische Beträge aufweisen.

Tabelle 2.9: Vergleich der Gitterkonstanten (gerundet, aus Pulverdaten) der bislang bekannten gemischtvalenten Alkalimetallchalkogenoindate. Fett hervorgehoben sind die vergleichbaren Gitterkonstanten der unterschiedlichen Strukturtypen, die auf einem gemeinsamen Strukturelement beruhen.

Verbindung	Raumgruppe	a /Å	b /Å	c /Å	$\beta /^\circ$	V /Å <sup>3</sup>	Literatur
NaIn <sub>5</sub> S <sub>7</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	<b>9.045</b>	<b>3.855</b>	17.088	102.33	582.0	[5]
KIn <sub>5</sub> S <sub>7</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	<b>9.085</b>	<b>3.887</b>	17.37	102.58	598.7	[5]
KIn <sub>5</sub> S <sub>6</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	<b>8.791</b>	<b>3.907</b>	17.504	95.09	598.8	[5]
RbIn <sub>7</sub> S <sub>9</sub>	<i>Pmmn</i>	24.95	<b>3.902</b>	<b>8.947</b>	90	871.3	[28]
CsIn <sub>7</sub> S <sub>9</sub>	<i>Pmmn</i>	24.909	<b>3.914</b>	<b>8.976</b>	90	875.1	[28]
RbIn <sub>7</sub> Se <sub>9</sub>	<i>Pmmn</i>	25.911	<b>4.071</b>	<b>9.205</b>	90	971.1	[28]
CsIn <sub>7</sub> Se <sub>9</sub>	<i>Pmmn</i>	25.815	<b>4.079</b>	<b>9.256</b>	90	974.7	[28]

Dies ist bereits ein Hinweis, dass in diesen Strukturtypen ähnliche *zweidimensionale Bausteine* vorliegen. Tatsächlich zeigt ein Vergleich der Kristallstrukturen (Abbildung 2.16), dass bei allen drei Strukturtypen ein fast identisches zweidimensionales Strukturelement auftritt, welches aus cis- und trans-kantenverknüpften InS<sub>6</sub>-Doppeloktaederketten, die untereinander über ethanaloge In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Einheiten verknüpft sind, aufgebaut ist (Abbildung 2.17a).<sup>2</sup>

Diese schichtartigen Baugruppen werden von völlig unterschiedlichen, für den jeweiligen Strukturtyp charakteristischen, Baueinheiten mit ähnlichen „Ankerpunkten“ verknüpft. Im  $MIn_5S_6$ -Strukturtyp sind dies Schichten aus S<sub>3</sub>In–InS<sub>4</sub>-Einheiten (Abbildung 2.17b), im  $MIn_5S_7$ -Strukturtyp

<sup>2</sup> Im Unterschied zu den  $MIn_5S_6$ - und  $MIn_5S_7$ -Strukturtypen wird dieses Bauelement im  $MIn_7S_9$ -Typ in zwei Orientierungen beobachtet.

Schichten aus cis- und trans-kantenverknüpften  $\text{InS}_6$ -Oktaedern (Abbildung 2.17c) und im  $\text{MIn}_7\text{S}_9$ -Strukturtyp eckenverknüpfte  $\text{InS}_4$ -Tetraederketten (Einereinfachketten, Abbildung 2.17d).

Aus der Verknüpfung dieser Bausteine zu den jeweiligen Strukturtypen ergeben sich unterschiedlich große Lücken, die, wegen der starren dreidimensionalen Indium-Schwefel-Teilstrukturen, nur mit einem „passenden“ Alkalimetallion besetzt werden.

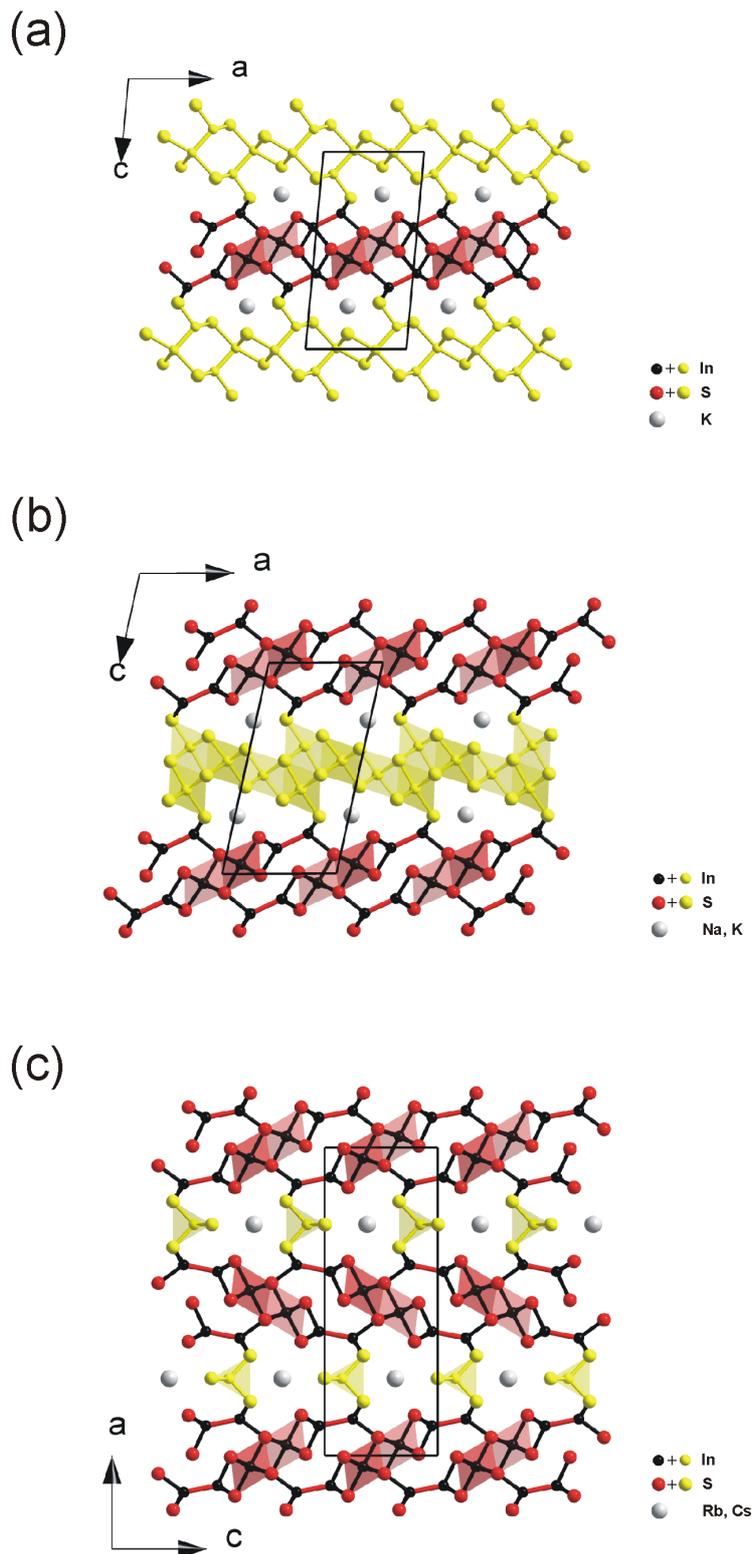


Abbildung 2.16: Projektionen der drei gemischtvalenten Strukturtypen  $\text{KIn}_5\text{S}_6$  (a),  $\text{MIn}_5\text{X}_7$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) (b) und  $\text{MIn}_7\text{X}_9$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) (c) entlang  $[010]$ . Die vergleichbaren Strukturbausteine, bestehend aus cis- und trans-kantenverknüpften Doppeloktaederketten und ethananalogen  $\text{In}_2\text{S}_6$ -Einheiten sind rot (Polyeder und Bindungen) hervorgehoben. Die für den jeweiligen Strukturtyp charakteristischen Baueinheiten sind gelb gekennzeichnet ( $\text{MIn}_5\text{S}_6$ -Typ:  $\text{S}_3\text{In}-\text{InS}_4$ -Einheiten;  $\text{MIn}_5\text{S}_7$ -Typ: cis- und trans-kantenverknüpfte  $\text{InS}_6$ -Oktaederschichten;  $\text{MIn}_7\text{S}_9$ -Typ:  $\text{InS}_4$ -Tetraederketten).

Die *Ähnlichkeit* der Verknüpfungsmuster in den bisher bekannten gemischtvalenten Strukturtypen legt die Vermutung nahe, dass, im Sinne eines **BAUKASTENSYSTEMS** (Abbildung 2.17), auch *andere Kombinationen* der einzelnen Strukturbausteine möglich sind, also z.B. die Abfolge a, b, c, a, b, c (siehe Abbildung 2.17)

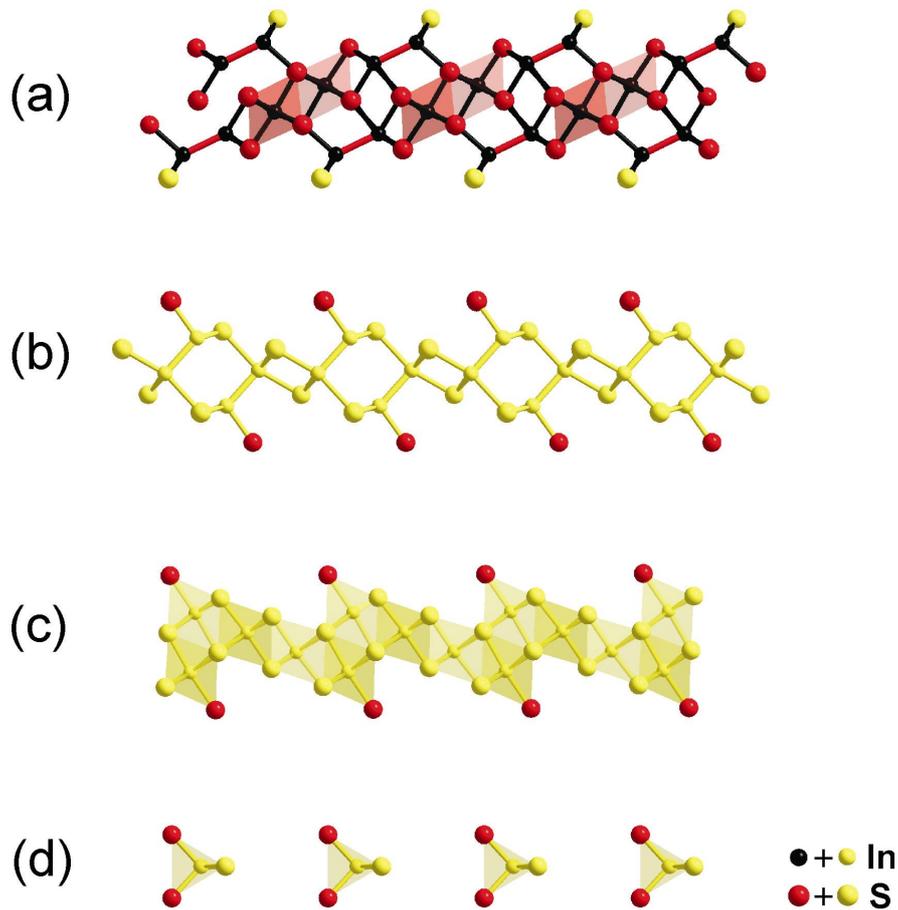


Abbildung 2.17: „Bausteine“ des Baukastensystems: Gemeinsames Strukturelement (a) und die jeweils charakteristischen Strukturfragmente der gemischtvalenten Strukturtypen  $Mn_5S_6$  (b),  $Mn_5S_7$  (c) und  $Mn_7S_9$  (d).

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Präparationsmethoden

Die Präparation der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen erfolgte in der Regel durch Erhitzen homogener Gemenge geeigneter Feststoffe.

Als Reaktionsgefäß wurden ausgeheizte und evakuierte Quarzglasampullen verwendet, die je nach Edukt zusätzlich geschützt werden mussten. So wurden bei der Darstellung von Alkalimetallverbindungen in einigen Fällen die Innenwände der Quarzglasampullen mit einer dünnen Schicht aus Kohlenstoff<sup>3</sup> geschützt, um eine Reduktion von  $\text{SiO}_2$  durch die Alkalimetalle und eine dadurch bedingte Verunreinigung des Produktes bzw. eine eventuelle Zerstörung der Ampulle zu vermeiden. Bei Ansätzen mit Aluminium wurden Innentiegel aus Alox ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verwendet.

Variationen bezüglich der Wärmebehandlung wurden durch unterschiedliche Temperaturniveaus, Temperzeiten oder durch die Wahl von Temperaturprogrammen, mit variablen Aufheiz- und Abkühlraten sowie definierten Haltezeiten, ermöglicht. Die Wärmebehandlung der Proben erfolgte ausschließlich in selbst gefertigten Röhrenöfen. Die Temperatur wurde mit Pt/Pt-Rh-Thermoelementen gemessen und mittels geeigneter Regler eingestellt.

Entscheidend für den präparativen Aufwand waren die für die Umsetzung benötigten Edukte. In den meisten Fällen gelang die Synthese direkt aus den im stöchiometrischen Verhältnis eingewogenen Elementen. Dazu wurde zunächst das Gemenge der Elemente bei  $1000^\circ\text{C}$  in ausgeheizten, evakuierten Quarzglasampullen aufgeschmolzen und anschließend in Eiswasser abgeschreckt. Unter Argon (Glove-Box) wurde der erhaltene Schmelzregulus homogenisiert und abschließend in ausgeheizten, evakuierten Quarzglasampullen getempert. Zur Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen wurden die homogenisierten Zwischenprodukte zum Teil zu Tabletten gepresst.

Die Triele Aluminium, Gallium und Indium, sowie die Chalkogenide Schwefel, Selen und Tellur wurden in elementarer Form an Luftatmosphäre eingewogen. Im Gegensatz dazu ist elementares Thallium luftempfindlich und überzieht sich bereits nach kurzer Zeit mit einer Oxidschicht. Aus diesem Grund wurde das hochgiftige Metall ( $\text{T}^+$ ) unter Schutzgas (Argon) in einer Handschuhbox (Glove-Box) aufbewahrt und verarbeitet. Ebenso wurde mit den luftempfindlichen Alkalimetallen Lithium, Natrium und Kalium verfahren. Aufgrund der ungleich höheren Reaktivität der schwereren Homologen Rubidium und Cäsium ist eine Handhabung dieser Metalle unter den Bedingungen die

---

<sup>3</sup> Die schützende Kohlenstoffschicht wird durch das sogenannte „Graphitieren“ aufgebracht. Dazu werden einige Tropfen Aceton in der zu graphitierenden Ampulle zunächst vorsichtig verdampft und anschließend bei erhöhter Temperatur pyrolysiert, bis die Ampulleninnenwandung vollständig mit Kohlenstoff bedeckt ist.

eine herkömmliche Handschuhbox bereitstellt nicht ausreichend. Mit dem Verfahren der „Azidersetzung“ kann diese Schwierigkeit umgangen werden [52, 8, 53]. Die luftunempfindlichen und damit leicht handhabbaren Rubidium- und Cäsiumazide zersetzen sich in Gegenwart von Triel- oder Tetrelchalkogeniden im dynamischen Vakuum bei Temperaturen oberhalb 300°C mehr oder weniger kontrolliert in das jeweilige elementare Metall und Stickstoff. Mit dieser Methode kann dem Reaktionsgemisch relativ einfach Rubidium oder Cäsium in elementarer Form hinzugefügt werden. Einzelheiten bezüglich Aufbau und Durchführung sind bei den Beschreibungen der einzelnen Verbindungen aufgeführt.

Alle weiteren Edukte (Elemente oder Verbindungen, siehe Tabelle 3.1), wurden entsprechend ihrer Reaktivität unter Argon oder an Luft gehandhabt. Entsprechendes gilt auch für die Zwischenstufen und Produkte.

### **3.2 Ursprung der verwendeten Edukte**

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesversuche wurden in der Regel Elemente mit möglichst hohem Reinheitsgrad verwendet.

Die bei der Methode der Azidersetzung eingesetzten Rubidium- und Cäsiumazide wurden nach der Methode von SUHRMANN und CLUSIUS [54] durch Umsetzung der entsprechenden Alkalimetallcarbonate mit Stickstoffwasserstoffsäure dargestellt. Abweichend von der Originalvorschrift wurde aus Sicherheitsgründen zusätzlich über den gesamten Zeitraum der Reaktion mit Stickstoff gespült. Auf diese Weise kann eine sehr geringe  $\text{HN}_3$ -Konzentration in der Gasphase gewährleistet und damit das Explosionsrisiko minimiert werden. Zusätzlich wird durch die  $\text{N}_2$ -Atmosphäre eine Alterung der wässrigen  $\text{HN}_3$ -Lösung durch Luftsauerstoff verhindert und damit einer „Aktivierung“ von  $\text{HN}_3$ , die für spontane Explosionen verantwortlich ist, entgegengewirkt [53].

Tabelle 3.1: Herkunft und Reinheit der verwendeten Edukte

Element/Verbindung	Erscheinungsform		Hersteller	Reinheit
Natrium, Na	Stangen		Fluka	> 99%
Kalium, K	zylinderförmig		Fluka	> 98%
Rubidiumazid, RbN <sub>3</sub>				
Rubidiumcarbonat, Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pulver		Chempur	99.9%
Cäsiumazid, CsN <sub>3</sub>	Pulver			
Cäsiumcarbonat, Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Pulver		Chempur	99.9%
Aluminium, Al	pieces	2.5-3.9 mm	Heraeus	99.999%
Aluminiumsulfid, Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	granuliert	-4 mesh	Aldrich	98 %
Indium, In	Shot	Tear drop	Johnson Matthey	99.999%
Gallium, Ga	Splatters	2-4 mm	Johnson Matthey	99.9999%
Thallium, Tl	Granules	1-5 mm	Heraeus	99.999%
Schwefel, S	Pieces	< 7 mm	Chempur	99.999%
Selen, Se	Shot	1-3 mm	Johnson Matthey	99.999%
Tellur, Te	Powder	≤ 60 mesh	Johnson Matthey	99.999%
Chrom, Cr	Granules	0.5-2 mm	Chempur	99.98%

### 3.3 Charakterisierung

#### 3.3.1 Rasterelektronenmikroskop (REM) und Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)

Zur Beurteilung der Morphologie mikrokristalliner Proben wurde ein CS44 Rasterelektronenmikroskop der Firma CamScan (Cambridge) mit einem Robinson BSE (**B**ack **S**cattering **E**lectron)- und einem SE (**S**econdary **E**lectron)-Detektor verwendet. Qualitative und quantitative Elementaranalysen erfolgten mit dem integrierten EDX-System des Typs DS-701 144-10 der Firma EDAX (Cambridge) und dem WDX-3PC-System der Firma Microspec (Freemont). Die charakteristische Strahlung der Elemente wird nach dem Prinzip der Mikrosonde angeregt und entweder energiedispersiv (EDX: **E**nergy **D**ispersive **X**-Ray Spectroscopy) oder aber wellenlängendispersiv (WDX: **W**avelength **D**ispersive **X**-Ray Spectroscopy) detektiert. Grundlegende Merkmale zur Unterscheidung der energiedispersiven und wellenlängendispersiven Röntgenmikroanalyse sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Für hochauflösende Bilder und für quantitative Analysen sind elektrisch leitende Probenmaterialien notwendig. Aus diesem Grund wurden nichtleitende bzw. nur unzureichend leitende Proben, nach Befestigen auf einem leitenden

Untergrund, entweder mit Kohlenstoff bedampft oder mit Gold besputtert.

Tabelle 3.2: Vergleich der energiedispersiven (EDX) und wellenlängendispersiven (WDX) Röntgenmikroanalyse.

	EDX	WDX
Genauigkeit (at%)	2-10%	1-3%
Nachweisgrenze (at%)	0.1-10%	0.001-0.1%
Auflösungsvermögen (abhängig von der Wellenlänge)	ca. 110-140 eV	ca. 10 eV
Messzeit	ca. 100 sec	ca. 30 min
Nachweisbare Elemente	(Na – <sup>92</sup> U) <sup>#</sup>	C- <sup>92</sup> U

<sup>#</sup> Bei Verwendung eines Be-Fensters

### 3.3.2 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (Stuttgart) von Dr. L. Kienle in der Abteilung von Prof. Dr. Dr. h.c. A. Simon angefertigt und ausgewertet.

Für diese Untersuchungen stand das Elektronenmikroskop CM30 ST der Firma Phillips zur Verfügung. Die technischen Daten dieses Elektronenmikroskops sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Für EDX-Analysen stand ein Noran HP-Ge Detektor zur Verfügung (ultra-dünnes Fenster, Voyager-I-System).

Für alle Untersuchungen wurde ein analytischer Doppelkipphalter (Fa. Gatan) verwendet, der in zwei orthogonalen Richtungen um  $\pm 30^\circ$  gekippt werden kann.

Zur Gewinnung geeigneter Probendicken für die Transmissionselektronenmikroskopie wurden die Präparate zunächst in einem Achat-Mörser vorsichtig zerdrückt. Aus dieser Behandlung resultieren in der Regel keilförmige Bruchstücke, an deren Rändern optimale Bedingungen für die Untersuchungen gefunden werden können. Die Kristalle werden anschließend auf ein feinmaschiges Kupfernetz aufgebracht, welches mit einer Kohle-Lochfolie beschichtet ist. Eine gleichmäßige Verteilung der Kristallite kann bei inerten Proben durch Auftropfen einer Suspension der Kristalle in n-Butanol auf das Kupfernetz erhalten werden. Nach dem Verdunsten von Butanol liegt bei Textur freien Proben eine statistische Orientierung der Kristallite vor, so dass trotz der eingeschränkten Verkippbarkeit des Probenhalters an unterschiedlichen Kristalliten alle relevanten Zonenachsenorientierungen untersucht werden können.

Sämtliche hochaufgelösten Abbildungen wurden nach der Fouriertransformation zur Eliminierung niederfrequenten Rauschens mittels einer geeigneten Maske gefiltert [55]. Zur Simulation der hochaufgelösten Abbildungen (multislice Verfahren) und der Feinbereichsbeugungsdiagramme (kinematische Näherung) wurde das EMS-Programmpaket [56] verwendet.

Tabelle 3.3: Technische Daten des Elektronenmikroskops Philips CXM30 ST.

Beschleunigungsspannung	U = 300 kV
Kathodenmaterial	LaB <sub>6</sub>
Sphärische Aberationskonstante	C <sub>s</sub> = 1.15 mm
Punktauflösung im Scherzer Defokus ( $\Delta f_{\text{Scherzer}} = -60 \text{ nm}$ )	1.9 Å
Unschärfe des Defokus	$\Delta = 70 \text{ Å}$
Halbwinkel der Strahldivergenz	$\alpha = 1.2 \text{ mrad}$
Aufzeichnungsmedium	Slow-Scan-CCD-Kamera (Fa. Gatan)

### 3.3.3 Pulverdiffraktometrie (XRPD)

Für die Charakterisierung polykristalliner Reaktionsprodukte wurden Röntgenpulverdiffraktogramme mit einem Pulverdiffraktometer vom Typ D5000 der Firma SIEMENS (Karlsruhe) mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung auf einem rotierenden Flachbettträger in Transmission aufgenommen. Dazu wurden jeweils 50-100 mg der zu untersuchenden Probe in einer Achat-Reibschale verkleinert und mit Silikonfett auf Mylar-Folie fixiert. Für die Aufzeichnung der Röntgenbeugungsreflexe diente ein Ortsempfindlicher-Detektor PSD-50M der Firma Braun (München) mit einer Auflösung von  $0.015^\circ$ . Schrittweiten und Messdauer wurden in Abhängigkeit von der Kristallinität der Probe zwischen 0.5 und 10 h variiert. Die technischen Daten des Pulverdiffraktometers sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Die Auswertung (Indizierung, Verfeinerung) der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit dem Programmpaket VISUAL X<sup>Pow</sup> [57] bzw. WIN X<sup>Pow</sup> [58] der Firma STOE.

Tabelle 3.4: Technische Daten des SIEMENS D5000 Pulverdiffraktometer.

Wellenlänge	$\text{CuK}\alpha_1$ ( $\lambda = 1.5406 \text{ Å}$ )
Monochromator	Germanium, Typ Johannson, Netzebenen [111]
Messgeometrie	analog Debye-Scherrer
Detektor	linearer OED (PSD-50M, Fa. Braun, München)
Auflösung	$0.015^\circ$

### 3.3.4 Einkristalldiffraktometrie

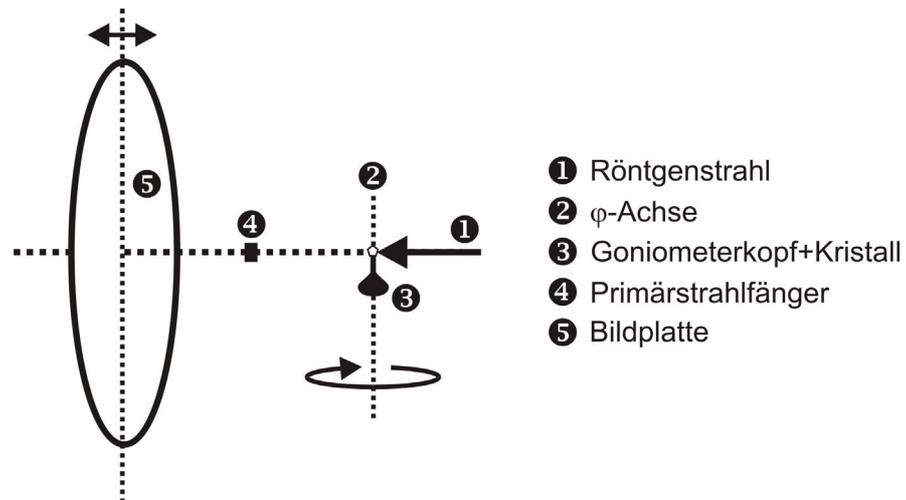
#### 3.3.4.1 Flächendetektor-Einkreisdiffraktometer (IPDS) und Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die Intensitätsdaten zur Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung wurden mit einem Einkreis-Einkristalldiffraktometer mit Flächendetektor (IPDS: **I**maging **P**late **D**iffraktion **S**ystem) der Firma STOE & CIE (Darmstadt) unter Verwendung monochromatisierter MoK $\alpha$ -Strahlung (Graphiteinkristall,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bestimmt. Die technischen Daten des Diffraktometers sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.5: Technische Daten des Flächendetektor Einkreis-Einkristalldiffraktometers (IPDS).

<i>Diffraktometer</i>	Einkreis-Einkristalldiffraktometer IPDS I (Fa. STOE & CIE, Darmstadt)
<i>Software</i>	STOE IPDS - Programmpaket [59]
<i>Strahlung</i>	MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
<i>Monochromator</i>	Graphiteinkristall
<i>Kollimator</i>	Röntgenwellenleiter (X-ray fibre optic), 0.5 mm
<i>Detektor</i>	Bildplatte (BaBrF:Eu <sup>2+</sup> ) Auflösung: 0.0225 mm <sup>2</sup>

*Aufbau:* Der schematische Aufbau des 1-Kreis-Einkristalldiffraktometers ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die von einer Mo-Röntgenröhre (Keramikköhre, Langer Fokus, 60 kV) erzeugten Röntgenstrahlen werden an einem Graphiteinkristall als Monochromator reflektiert, so dass nur die MoK $\alpha$ -Strahlung (Duplett: K $\alpha_1$  und K $\alpha_2$ ) zum Kollimator gelangt. Der Röntgenstrahl wird durch den Kollimator (0.5 mm) auf einen bestimmten Querschnitt ausgeblendet, der so gewählt ist, dass der zu messende Kristall gerade im Strahl „gebadet“ wird. Im Falle des hier benutzten Diffraktometers wird als Kollimator ein spezieller Röntgenwellenleiter (x-ray fibre optic, Fa. STOE & CIE) verwendet, durch den eine höhere Intensität des Röntgenstrahls ermöglicht wird (Faktor 2 für MoK $\alpha$ ). Der monochromatisierte und ausgeblendete Röntgenstrahl trifft nun unmittelbar auf den zu messenden Einkristall.



- ① Röntgenstrahl
- ②  $\varphi$ -Achse
- ③ Goniometerkopf+Kristall
- ④ Primärstrahlfänger
- ⑤ Bildplatte

Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Einkreis-Einkristalldiffraktometers mit Bildplatte.

Dieser ist je nach Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Luft auf der Spitze einer Glaskapillare mit Fett (Apiezon) befestigt oder in der Kapillare eingeschmolzen. Die Kapillare ist wiederum mit Knetmasse, Wachs oder Klebstoff in einem kleinen Metallröhrchen befestigt, das auf einem Goniometer aufgesetzt ist. Die Goniometerachse entspricht hierbei der  $\varphi$ -Achse des Einkreisdiffraktometers. Hinter dem Kristall wird der Primärstrahl von einem Bleiplättchen abgefangen, so dass nur die gebeugten Strahlen zu der nun folgenden Bildplatte gelangen und detektiert werden können. Der Abstand Kristall-Bildplatte kann durch verschieben des Detektors variiert werden.

*Bildplatte:* Die hier verwendete Bildplatte ist rund mit einem Durchmesser von 350 mm. Sie ist mit einer Folie belegt, die mit  $\text{Eu}^{2+}$  dotiertes BaBrF enthält.

*Messprinzip:* Der zu vermessende Einkristall wird bei der Datensammlung mit monochromatischer Röntgenstrahlung belichtet und gleichzeitig um einen kleinen Winkelbetrag  $\Delta\varphi$  ( $0.5\text{-}2^\circ$ ) stetig oszilliert oder in nur eine Richtung rotiert. Treten hierbei Streuvektoren in Reflexionsstellung werden die entsprechenden Reflexintensitäten mit der Bildplatte registriert. Nach der Belichtung wird die Bildplatte ausgelesen und anschließend gelöscht. Hieran schließt die Aufnahme des folgenden Winkelinkrements  $\Delta\varphi$  an u.s.w. bis möglichst alle für die aktuelle Laue-Gruppe notwendigen unabhängigen Reflexe überstrichen sind.

*Messablauf und Wahl der Messparameter.*

#### **KRISTALLJUSTAGE**

Mit der Höhenverstellung des Goniometers oder mit der entsprechenden Vorrichtung des Diffraktometers wird der Kristall in Höhe des Strahlengangs gebracht. Anschließend wird mit Hilfe zweier senkrecht zueinander stehender Parallelschlitten am Goniometer der Kristall in die  $\varphi$ -Drehachse *zentriert*. Hierbei kann die Position des Kristalls mit einem Mikroskop oder einer

---

	<p>Videokamera (CCD-Kamera) überprüft werden. Bei korrekter Justage befindet sich der Kristall bei Drehung um die <math>\varphi</math>-Achse stets im Strahlengang und soll keine Exzentrizität erkennen lassen</p>
<b>ORIENTIERUNGS-AUFNAHMEN</b>	<p>Vor der eigentlichen Messung werden zunächst einige (in der Regel 5 oder 7, <math>\Delta\varphi = 0</math>) orientierende Aufnahmen erstellt (EXPOSE [60]), die Auskunft über die Qualität und Streukraft des Kristalls geben.</p>
<b>PEAKSUCHE</b>	<p>Bei geeigneten Kristallen erfolgt eine Peaksuche (DISPLAY [61]) entsprechend einem frei wählbarem <math>\  \sigma(I) \ </math> Kriterium (Standard: 6.0), auf deren Basis die zugehörigen Streuvektoren im reziproken Raum berechnet werden.</p>
<b>INDIZIERUNG</b>	<p>Über eine Untersuchung aller Differenzvektoren werden reziproke Basisvektoren gesucht, mit denen alle reziproken Gittervektoren adressiert werden können (INDEX [62]) Nach einer Delauney-Reduktion (CELL [63]) wird über die reduzierte Zelle die konventionelle Zelle ermittelt, aus deren Metrik auf das wahrscheinliche Kristallsystem geschlossen werden kann. Zusätzlich wird die Orientierungsmatrix erhalten.</p>
<b>ABSCHÄTZUNG DER MESSPARAMETER</b>	<p>Die Messparameter der eigentlichen Datensammlung können mit Hilfe der Ergebnisse aus den Orientierungsaufnahmen abgeschätzt werden.</p>
<b>BELICHTUNGSZEIT</b>	<p>Die Belichtungszeit sollte so gewählt werden, dass die stärksten Reflexe in die Nähe der maximal registrierbaren Pixelintensitäten kommen.</p>
<b>DREHWINKEL-BEREICH</b>	<p>Der Drehwinkelbereich ist abhängig von der aktuellen Lauegruppe. Bei dem hier verwendeten Diffraktometer mit nur einer Drehachse liegt der Bereich zwischen etwa <math>100^\circ</math> für kubische und <math>250^\circ</math> für triklin Kristalle (monoklin: <math>200^\circ</math>, orthorhombisch, tetragonal, hexagonal: <math>150^\circ</math>).</p>
<b>DETEKTORABSTAND</b>	<p>Je kleiner der Detektorabstand gewählt wird, desto größer ist der Beugungswinkelbereich der erfasst wird. Dementsprechend sollte der Abstand Kristall-Bildplatte möglichst klein gewählt werden. Gleichzeitig nimmt aber auch die Tendenz einer Überlappung von Reflexen auf der Bildplatte bei einer</p>

Verringerung des Plattenabstandes zu. Damit wird durch den minimalen Abstand, bei dem noch keine wesentliche Reflexüberlappung zu erwarten ist, der zugängliche Beugungswinkelbereich begrenzt. Für die Wahl des Detektorabstands sind damit die größte Gitterkonstante und die Reflexbreite entscheidend. Darüber hinaus ist auch die Streukraft des Kristalls ausschlaggebend. Bei kleinem Detektorabstand und schwach streuendem Kristall würden sich sämtliche Reflexe im Zentrum der Bildplatte konzentrieren, was keinen Sinn macht.

WINKELINKREMENT	Je größer die maximale Gitterkonstante, desto kleiner muss der Schwenkbereich ( $\varphi$ -Inkrement) sein. Ein Vorschlag für das $\varphi$ -Inkrement wird im Programm CELL [63] bei der gewählten Elementarzelle angegeben.
DATENSAMMLUNG	Sind alle Messparameter gewählt kann die automatische Datensammlung gestartet werden (EXPOSE [60]). Die Länge der Messung ist abhängig von den gewählten Parametern. In der Regel ist sie nach 1 bis 2 Tagen beendet.

Nach beendeter Datensammlung werden die Positionen der Reflexe auf den einzelnen Bildplattenaufnahmen ausgelesen. Mit dem Programm RECIPE [64] können diese Reflex-Positionen als Punkte in einem Koordinatensystem, das den reziproken Raum repräsentiert, unverzerrt dargestellt werden und bezüglich möglicher Verwachsungen, Zwillingsbildungen, Überstrukturen oder Modulationen untersucht werden. Zusätzlich können mit dem Programm SPACE [65] aus den gesammelten Reflex-Daten Buerger-Präzessions-Aufnahmen simuliert werden.

Findet man keine Anomalitäten schließt sich nach der Indizierung (INDEX [67]) und Zellbestimmung (CELL [63]) die eigentliche Intensitätsmessung, die „Integration“ an (INTEGRATE [66]). Zunächst werden die beugungswinkelabhängigen Reflexprofile bestimmt (PROFILE [67]). Mit der Orientierungsmatrix und den ermittelten Reflexprofilen wird nun nacheinander für jeden Reflex  $hkl$  berechnet, wo auf den Bildplattenaufnahmen Beiträge zu dem jeweiligen Reflex zu messen sind. Um die berechneten Positionen wird ein Kreis gelegt, dessen Größe abhängig ist von der Profildfunktion. Alle Pixelintensitäten innerhalb dieses Kreises werden zur Bruttointensität des Reflexes aufsummiert, die auf der Randlinie werden als Untergrund gelesen, auf die Integrationsfläche hochgerechnet und abgezogen. Aus den gemessenen Intensitäten wird schließlich eine Standardabweichung gewonnen und aus der Lage des Peakmaximums die Richtungskosinus errechnet [68]. Nach der Intergartion steht eine für Lorentz- und

Polarisationseffekte korrigierte SHELX-formatierte *hkl*-Datei zur Verfügung.

Abschließend wird die Kristallmetrik anhand der Lage 8000 zufällig über den gesamten Messbereich ausgewählter (SELECT [69]), signifikant bestimmter Reflexe mittels eines Least-Squares-Verfahrens erneut verfeinert (CELL [63]). Systematische Fehler durch Kristall- oder Geräte-Zentrierfehler können so weitgehend herausgemittelt werden.

*Verzwillingte und verwachsene Kristalle.* Die simultane und Erfassung aller im entsprechenden Bereich auftretenden Reflexe ermöglicht in den meisten Fällen auch die Kristallstrukturanalyse von nicht-merohedrischen Mehrlingen. Hierbei wird zunächst eine Peaksuche über alle verfügbaren Aufnahmen durchgeführt und anschließend das Ergebnis in das Programm RECIPE geladen. Wie bereits oben ausgeführt ermöglicht dies die Darstellung aller Peak-Positionen als Punkte in einem Koordinatensystem, das den reziproken Raum repräsentiert. Anhand von Grafik-Operationen werden nun die Peaks der einzelnen Domänen so weit möglich separiert und dann getrennt initiiert. Das Ergebnis ist je eine Orientierungsmatrix pro Individuum. Bis zu drei derart gewonnene Matrizen können in der nachfolgenden *simultanen Integration* (TWIN [70]) angewendet werden, wobei überlappende Reflexe automatisch detektiert und aus den Datensätzen entfernt werden. Nach der Integration steht pro Domäne je eine konventionelle SHELX-formatierte *hkl*-Datei zur Verfügung.

*Absorptionskorrektur.* Verfälschungen infolge von Absorptionseffekten wurden anhand einer über einen ausreichend großen Satz symmetrieäquivalenter Reflexe optimierten Flächenbeschreibung (X-SHAPE [71]) numerisch korrigiert (X-RED [72]).

*Strukturlösung und Strukturverfeinerung.* Die Kristallstrukturen wurden entweder nach der Pattersonmethode oder mit direkten Methoden bestimmt (SHELXS [73]). Die Vervollständigung und Verfeinerung der Strukturmodelle erfolgte mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome (SHELXL [74], WinGX [75]).

Die Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond 2,1e [76].

#### 3.3.4.2 Präzessions-Kamera

Schichtaufnahmen des reziproken Raums wurden mit einer Buerger-Präzessions-Kamera der Firma HUBER unter Verwendung von MoK $\alpha$ -Strahlung (Zr-Filter) angefertigt.

### 3.3.5 Thermoanalytische Untersuchungen

Wichtiges Kriterium zur Wahl geeigneter Temperaturen zur Darstellung phasenreiner Feststoffe ist die Kenntnis des Schmelzpunktes. Das Schmelzverhalten der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurde durch Differenzthermoanalyse (DTA) ermittelt. Zur DTA-Messung wurde ein konventionelles Messsystem der Firma LINSEIS (Typ: DTA L-62) verwendet. Der Probenhalter wurde so modifiziert [47], dass die Messung in abgeschmolzenen, evakuierten Quarzglasampullen möglich ist. Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte mit dem Programm *Linseis Datenauswertung für Windows* [77]. Die Schmelzpunkte wurden anhand der *Onset*-Temperatur der Messpeaks ermittelt.

# TEIL II

## SPEZIELLER TEIL

### $MIn_3S_5$ ( $M=Rb, Cs$ )

#### 4 Die Verbindungen $RbIn_3S_5$ und $CsIn_3S_5$ – Lamellare Nanostrukturen

##### 4.1 Allgemeines

Auf der Suche nach neuen gemischtvalenten Verbindungen in den ternären Systemen Alkalimetall-Indium-Chalkogen wurden auf der Grundlage des in Kapitel 2.3 beschriebenen Baukastenprinzips systematische Untersuchungen durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden unter anderem auch Syntheseveruche auf Basis der dort beschriebenen allgemeinen Formel  $[M^+][In_2^{4+}]_m [In^{3+}]_n [S^{2-}]_{(2m+(3n+1)/2)}$  ( $m = 1, 2, 3, \dots; n = 1, 3, 5, \dots$ ), die denkbare Kombinationen von  $[M^+]$ ,  $[In_2^{4+}]$  und  $[In^{3+}]$  beschreibt, durchgeführt.

Neben den gemischtvalenten Kombinationen von  $[In_2^{4+}]_m$  und  $[In^{3+}]_n$  für  $m > 1$  und  $n > 1$  wurden auch die „normalvalenten“ Zusammensetzungen mit  $m = 0$  und  $n = 1, 3, 5, \dots$  bei der Wahl der Syntheseansätze mitberücksichtigt. Im Falle von  $n = 3$  bei  $m = 0$  ergibt sich die Zusammensetzung  $[M^+][In^{3+}]_3[S^{2-}]_5$  ( $MIn_3S_5$ ). Es wurden eine Vielzahl von Syntheseansätzen mit dieser Bruttozusammensetzung untersucht. Für  $M = Rb$  und  $Cs$  resultierten die beiden hier vorgestellten Feststoffe, die in einem neuen Strukturtyp kristallisieren [78, 79].

##### 4.2 Präparation von $MIn_3S_5$ ( $M = Rb, Cs$ )

Aufgrund der ungleich höheren Reaktivität der Alkalimetalle Rubidium und Cäsium im Vergleich zu ihren leichteren Homologen Natrium und Kalium, welche unter Schutzgas leicht elementar bearbeitet werden können, empfiehlt es sich, die Elemente Rubidium und Cäsium in Form weniger reaktiver Verbindungen einzusetzen. Die Synthesen wurden deshalb unter Anwendung der „Azidmethode“ durchgeführt (s. Kapitel 3.1).

Die Synthese der beiden Alkalimetallothioindate erfolgt in mehreren Schritten. Zunächst wird das  $In/In_xS_y/S$ -Gemenge durch Aufschmelzen von gleichen Teilen der Elemente Indium und Schwefel bei 1000 °C in einer evakuierten Quarzglasampulle und anschließendes Abschrecken in Eiswasser hergestellt. Nach dem Homogenisieren wird das Gemenge zu einer Tablette gepresst und unter

Schutzgas mit der stöchiometrischen Menge Azid (Zusammensetzung  $MIn_3S_5$  ( $M = Rb, Cs$ )) in eine 20 cm lange Quarzglasampulle eingewogen. Im zweiten Schritt wird die Quarzglasampulle an eine Vakuumapparatur angeschlossen und etwa 4 cm in einen Ofen abgesenkt. Der Ofen wurde speziell auf die verwendeten Quarzglasampullen dimensioniert und gewährleistet einen guten Wärmeübertrag über einen eng an die Ampullenwand anliegenden Metallblock. Um eine mögliche Sublimation von Edukten zu verhindern, wird die Ampullenwandung direkt oberhalb der Ofenöffnung mit einer Kühlwendel (ein dünnes von Wasser durchströmtes Kupferrohr) gekühlt. Die Ampulle wird nun langsam im dynamischen Vakuum bis zur vollständigen Zersetzung des Azids aufgeheizt (vgl. Abbildung 4.1). Bei den hier durchgeführten Versuchen wurden je nach Ansatz etwa 0.1 bis 0.3 Gramm Alkalimetallazid zersetzt. Die Zersetzung in Gegenwart der eingesetzten Indiumsulfide startet etwa bei 320 bis 330 °C. Die Temperatur wird, nachdem die anfangs heftigere Reaktion weitgehend abgeklungen ist abschließend auf 420 – 450 °C erhöht, um eine vollständige Zersetzung zu gewährleisten. Nach beendeter Zersetzung wird die evakuierte Ampulle abgeschmolzen, das Rohprodukt bei 1000 °C aufgeschmolzen und in Eiswasser abgeschreckt. Der resultierende Schmelzregulus wird unter Schutzgas homogenisiert und etwa vierzehn Tage bei 800 °C in Quarzglasampullen getempert.

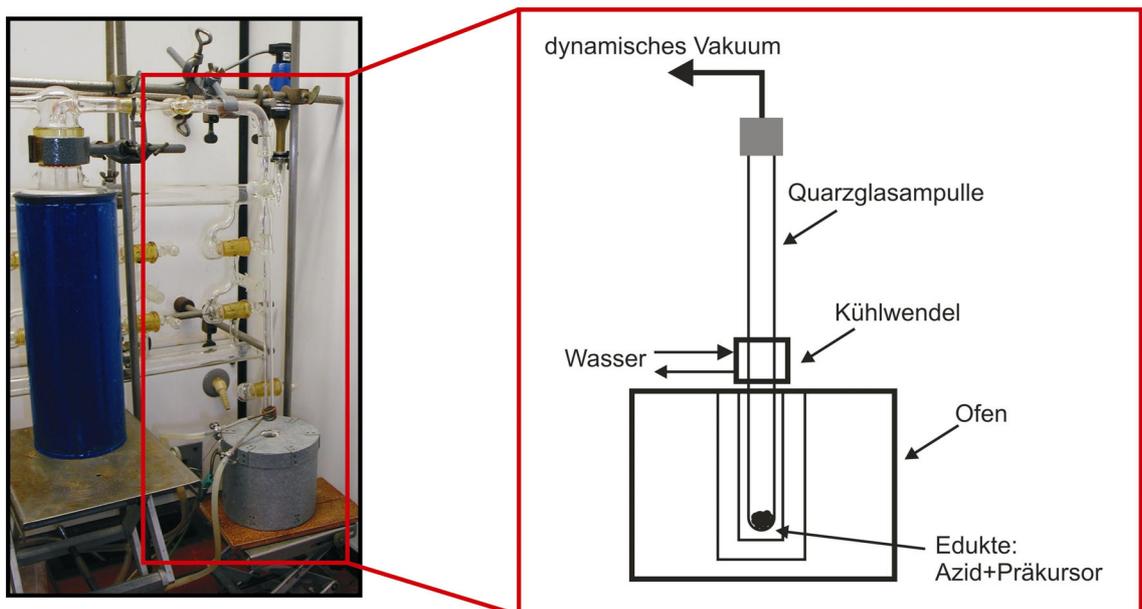


Abbildung 4.1: Aufbau der Azidzersetzungsvorrichtung.

### 4.3 Erste Charakterisierung

#### 4.3.1 $RbIn_3S_5$

##### 4.3.1.1 Licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an $RbIn_3S_5$

Eine erste Beurteilung der nach dem Tempern erhaltenen Proben erfolgte in der Regel an einem Lichtmikroskop. Aus dem ursprünglich orangefarbenen, pulverförmigen Rohprodukt bildeten sich durch das Tempern bei 800 °C rote Kristallite, wie sie in der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 4.2 zu sehen sind.



Abbildung 4.2: Lichtmikroskopische Aufnahme verwachsener  $RbIn_3S_5$ -Kristalle.

Bei vergrößerter Darstellung lassen sich rot transparente, stark verwachsene und scheinbar schichtförmig aufgebaute Kristalle, sowie farblos transparente Kristallplättchen erkennen.

Eine bessere Charakterisierung des jeweiligen Kristallhabitus und die Möglichkeit einer qualitativen, sowie quantitativen Analyse bietet das Rasterelektronenmikroskop. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einiger ausgewählter rot transparenter Kristalle sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die bei den lichtmikroskopischen Untersuchungen erstmals beobachtete schichtförmige Strukturierung der Oberfläche der Kristalle ist nun deutlich zu erkennen. EDX-Analysen zeigen, dass die Kristalle die Elemente Rubidium, Indium und Schwefel enthalten (EDX-Spektrum, Abbildung 4.5a). Die quantitative EDX-Analyse eines mit einer dünnen Graphitschicht ( $d = 4$  nm) bedampften Kristalls führt für zehn Messpunkte im Mittel zu der in Tabelle 4.1 aufgeführten Zusammensetzung.

Tabelle 4.1: Mittelwerte der an zehn unterschiedlichen Messpunkten durch EDX-Analyse (innerer (Element-)Standard) ermittelten Elementkonzentrationen eines  $RbIn_3S_5$ -Kristalls im Vergleich zu den berechneten Elementkonzentrationen von  $RbIn_3S_5$ .

	Rubidium	Indium	Schwefel
Atom-% (berechnet)	11.11	33.33	55.55
Atom-% (gemessen)	12.31	32.10	55.58

Die Übereinstimmung mit den unter Annahme der Zusammensetzung  $RbIn_3S_5$  berechneten Werten ist, im Rahmen der Genauigkeit dieser Methode, gut. Die charakteristische Morphologie dieser Kristalle lässt sich auf eine ausgeprägte polysynthetische Verzwillung zurückführen. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 4.7 eingehend beschrieben. Wie bereits erwähnt, treten neben den rot transparenten Kristallen auch farblose transparente Plättchen auf.

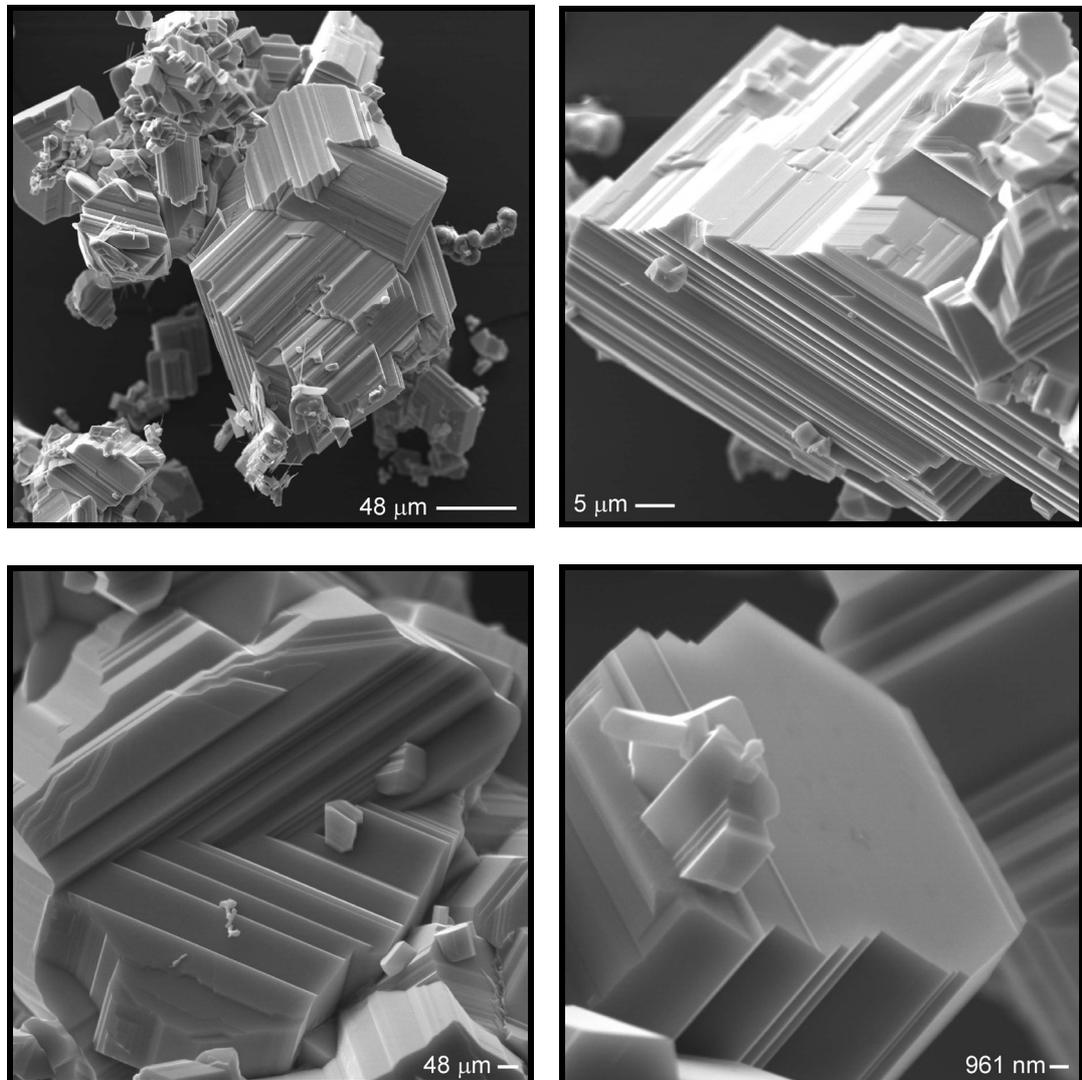


Abbildung 4.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $RbIn_3S_5$ -Kristallen. Die Kristalle sind stark verwachsen und scheinbar schichtförmig aufgebaut.

In der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 4.4a ist ein solches Plättchen eingebettet in  $RbIn_3S_5$ -Kristallite zu erkennen. EDX-Analysen zeigen, dass die farblosen Kristallplättchen ebenfalls die Elemente Rubidium, Indium und Schwefel enthalten (EDX-Spektrum, Abbildung 4.5b). Quantitative EDX-Analysen an dem mit einer dünnen Graphitschicht ( $d = 4 \text{ nm}$ ) bedampften Kristallplättchen führen allerdings zu einer Zusammensetzung die deutlich von  $RbIn_3S_5$  abweicht, worauf auch das farbcodierte Elementmapping dieser Kristallgruppe in Abbildung 4.4b

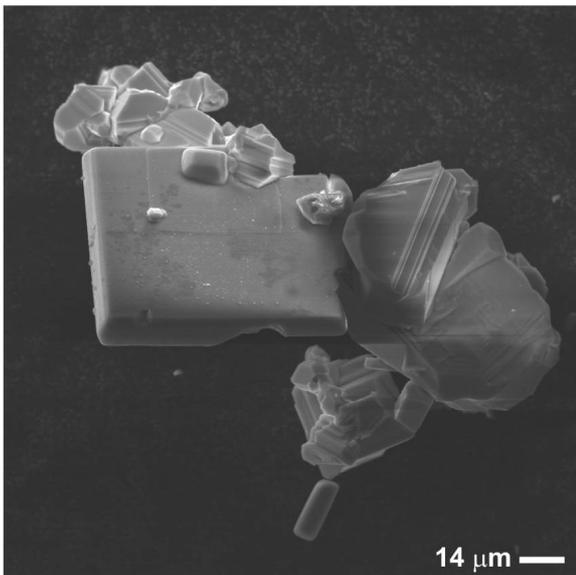
anhand der Farbunterschiede hinweist. Bei den farblos transparenten Plättchen handelt es sich somit nicht um  $RbIn_3S_5$ -Kristalle, sondern vielmehr um Kristalle der Verbindung  $RbInS_2$ , wie der Vergleich der gemessenen Werte mit den berechneten Elementkonzentrationen von  $RbInS_2$  in Tabelle 4.2 zeigt.

Tabelle 4.2: Mittelwerte der an zehn unterschiedlichen Messpunkten durch EDX-Analyse (innerer (Element-)Standard) ermittelten Elementkonzentrationen eines farblos transparenten Kristallplättchens im Vergleich zu den berechneten Elementkonzentrationen von  $RbInS_2$ .

	Rubidium	Indium	Schwefel
Atom-% (berechnet)	25.00	25.00	50.00
Atom-% (gemessen)	28.20	22.98	48.82

Die Übereinstimmung ist im Rahmen der Messgenauigkeit dieser Methode befriedigend. Die Abweichungen ergeben sich sehr wahrscheinlich aus Aufladungen des Probenmaterials und der nicht exakten Parallelität von Kristallflächennormalen und Elektronenstrahl. Dass es sich bei den farblos transparenten Plättchen tatsächlich um die Verbindung  $RbInS_2$  handelt konnte zweifelsfrei anhand einer Einkristallstrukturanalyse gezeigt werden.

(a)



(b)

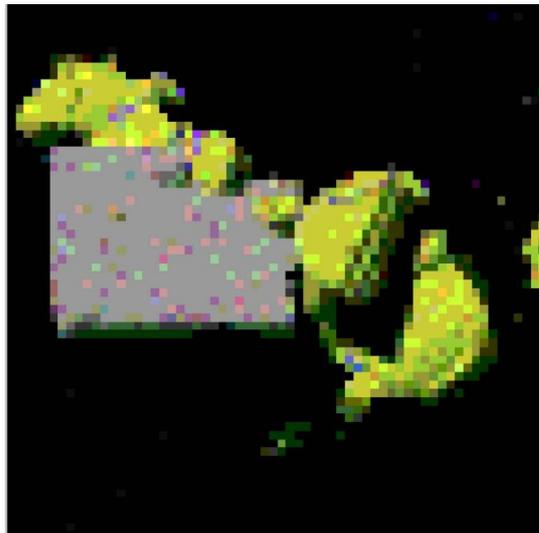


Abbildung 4.4: (a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines  $RbInS_2$  Plättchens eingebettet in  $RbIn_3S_5$  Kristalle. (b) Farbcodiertes Elementmapping der Kristallgruppe. Das  $RbInS_2$  Plättchen ist grau gefärbt und hebt sich deutlich von den hier gelb-grün dargestellten  $RbIn_3S_5$  Kristallen ab.

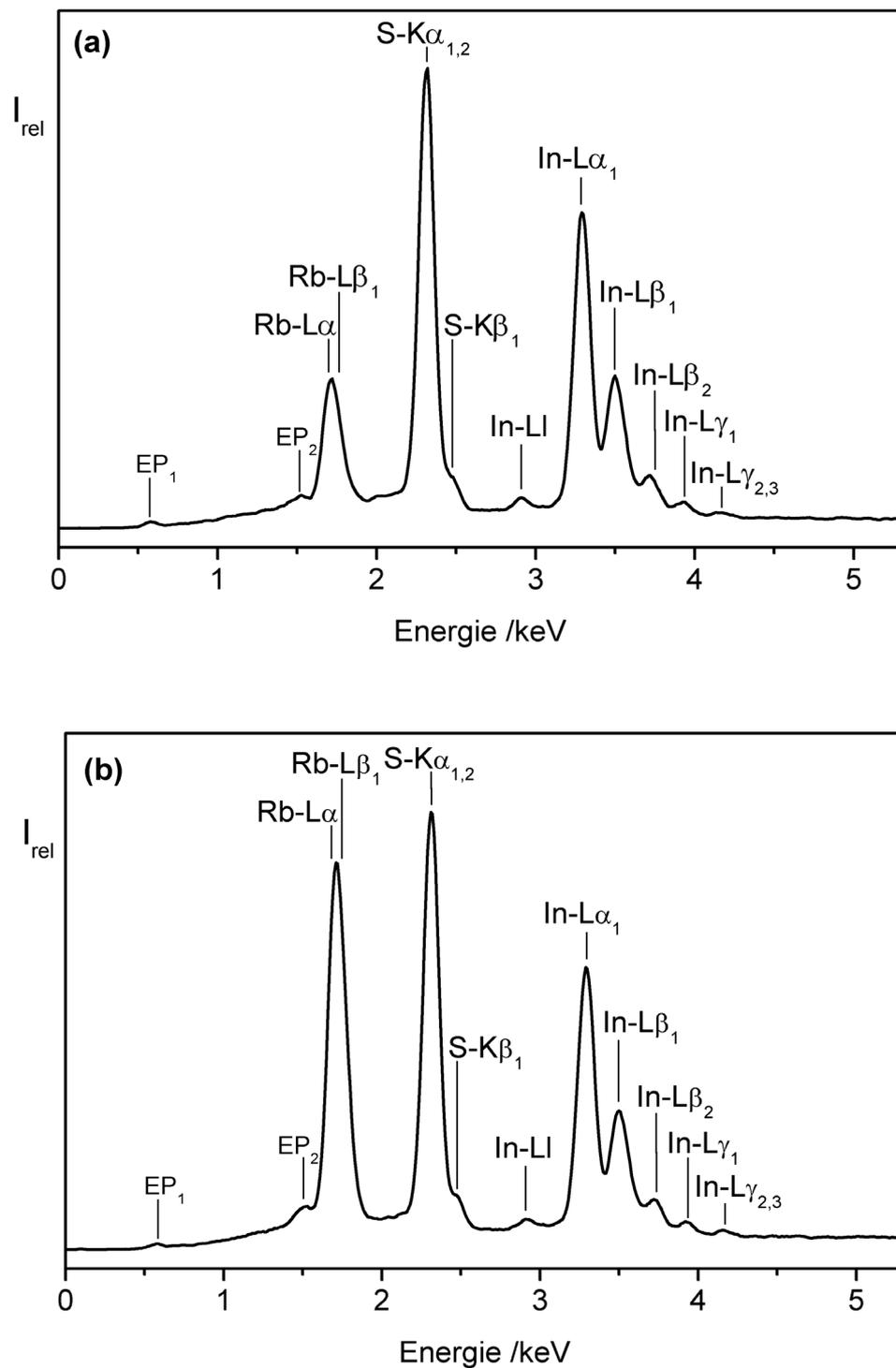


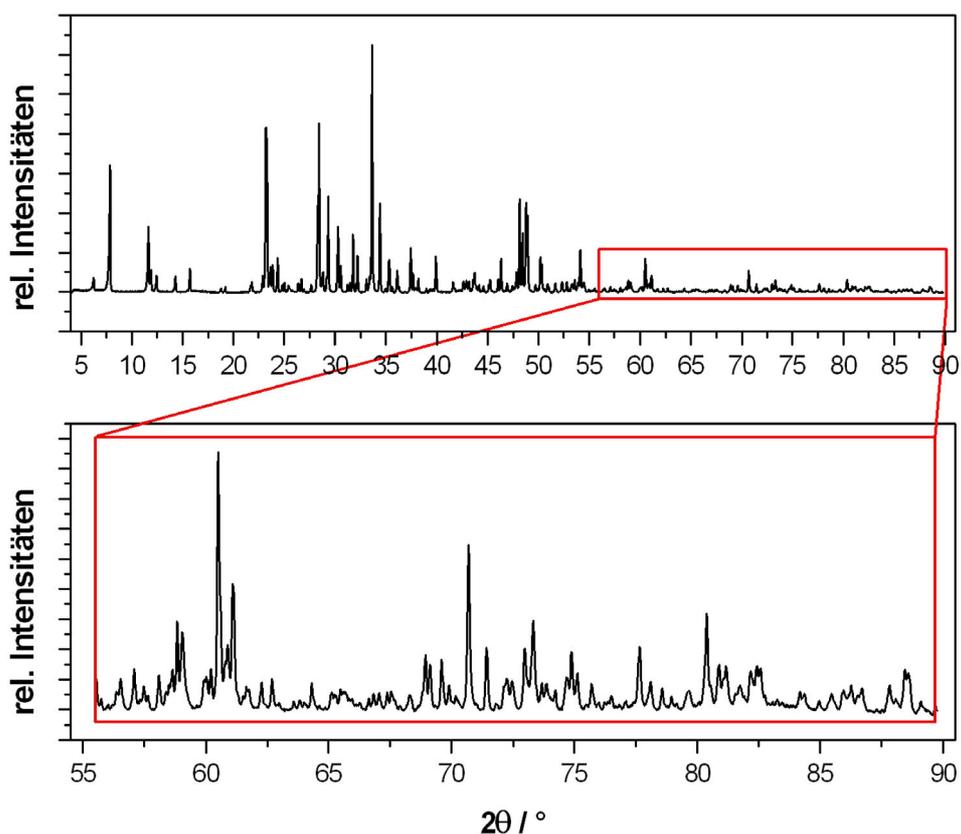
Abbildung 4.5: EDX-Spektren eines rot transparenten Kristalls (a,  $RbIn_3S_5$ ) und eines farblos transparenten Plättchens (b,  $RbInS_2$ ) aus einem Ansatz mit der Bruttozusammensetzung  $RbIn_3S_5$ . Die Elemente Rubidium, Indium und Schwefel konnten in beiden Kristallen eindeutig nachgewiesen werden. Die Proben wurden mit einer dünnen Graphitschicht (ca. 4 nm) bedampft. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV (EP: Escape-Peaks).

4.3.1.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen an  $RbIn_3S_5$ 

Zur pulverröntgenographischen Untersuchung wurden rot transparente Kristalle aus einem Ansatz der Zusammensetzung  $RbIn_3S_5$  separiert, gemörsert und auf einem Siemens D5000 Pulverdiffraktometer vermessen. Das in Abbildung 4.6 dargestellte Diffraktogramm kann auf Basis einer monoklinen Zelle indiziert werden. Die verfeinerten Gitterparameter sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Tabelle 4.3: Aus Pulverdaten verfeinerte Gitterparameter von  $RbIn_3S_5$  (Siemens D5000).

$a$	$b$	$c$	$\beta$	$V$
12.3881(7) Å	3.7766(2) Å	15.3859(9) Å	112.477(6)°	665.15(5) Å <sup>3</sup>

Abbildung 4.6: Pulverdiffraktogramm von  $RbIn_3S_5$  (Siemens D5000 Pulverdiffraktometer).

#### 4.3.1.3 Thermoanalytische Untersuchungen an $\text{RbIn}_3\text{S}_5$

Das Schmelzverhalten der Verbindung  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  wurde differenzthermisch (DTA) untersucht. Ein Ausschnitt aus einer DTA-Messung ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Aufheizkurve zeigt über einen weiten Temperaturbereich einen breiten endothermen Effekt, dessen DTA-Signal bei etwa 830 K abfällt. Hieran schließt sich ein weiterer, weniger stark ausgeprägter endothermer Effekt an ( $T^{\text{onset}} = 835(4) \text{ }^\circ\text{C}$ ). In der Abkühlkurve sind mindestens zwei exotherme Effekte zu erkennen, die auf ein inkongruentes Schmelzverhalten schließen lassen.

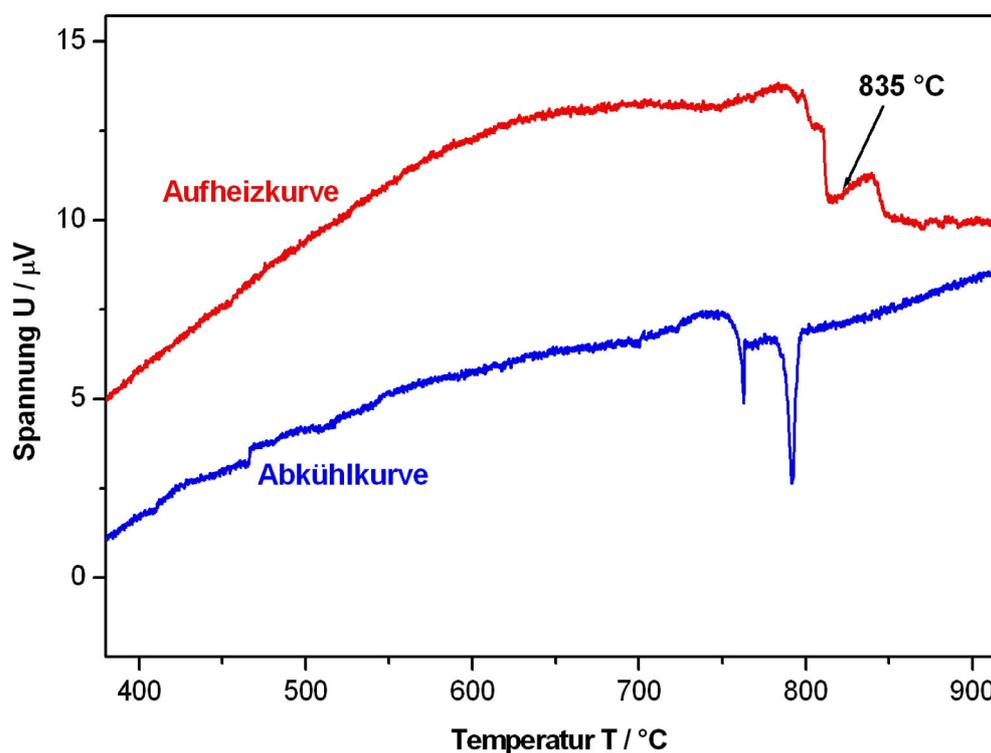


Abbildung 4.7: Ausschnitt aus einer DTA-Messung der Verbindung  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ . Die Aufheizkurve (rot) zeigt mindestens zwei endotherme Effekte, wobei sich der erste Effekt über einen weiten Temperaturbereich erstreckt. In der Abkühlkurve (blau) treten mehrere thermische Effekte (exotherm) auf, die auf ein inkongruentes Schmelzen schließen lassen (Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit: 5 K./min).

#### 4.3.2 $\text{CsIn}_3\text{S}_5$

##### 4.3.2.1 Licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an $\text{CsIn}_3\text{S}_5$

Die Verbindung  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  kristallisiert, ebenso wie  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ , in Form stark verwachsener, rot transparenter Kristalle, wobei  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ -Kristalle ein kräftigeres Rot zeigt. Ein Konglomerat typischer  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ -Kristalle ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

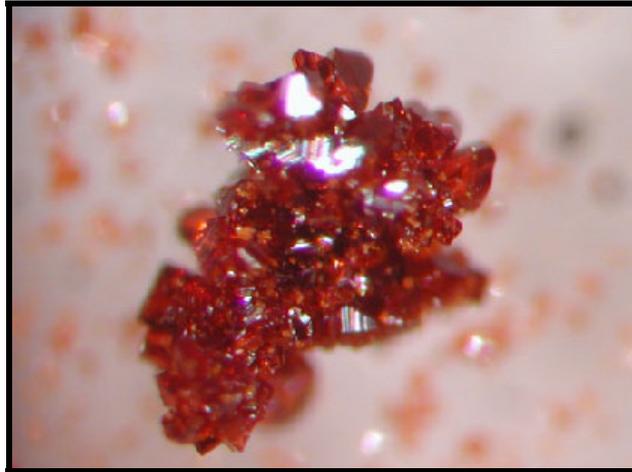


Abbildung 4.8: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Konglomerats typischer  $CsIn_3S_5$ -Kristalle.

Die Morphologie der Kristalle gleicht derjenigen von  $RbIn_3S_5$ , sie sind ebenfalls stark verwachsen und scheinbar schichtförmig aufgebaut. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.9 verdeutlichen eindrucksvoll die ungewöhnliche Morphologie dieser Kristalle, die entsprechend  $RbIn_3S_5$ , auf eine ausgeprägte polysynthetische Verzwilligung zurückzuführen ist (s. Kapitel 4.4.2.5).

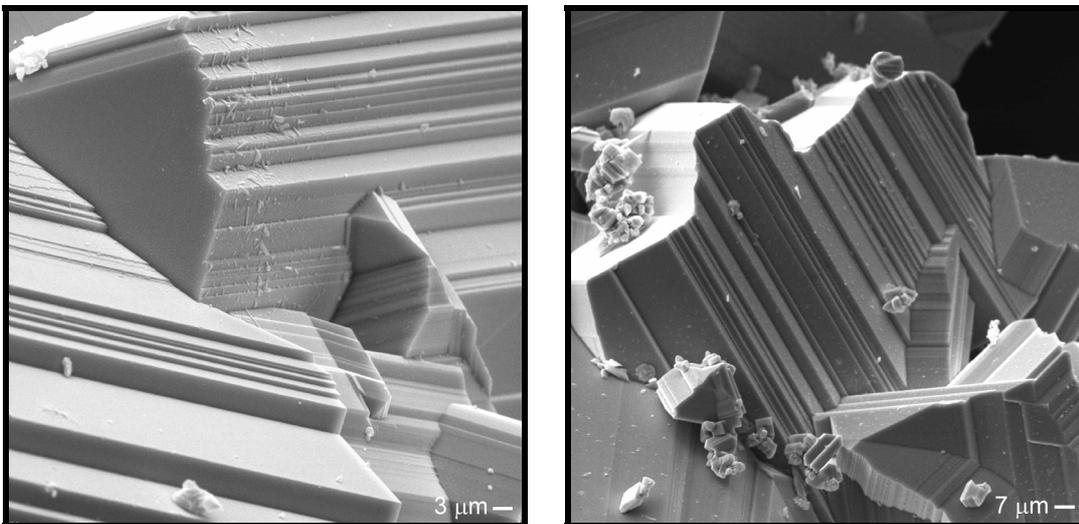


Abbildung 4.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $CsIn_3S_5$  – Kristallen.

Qualitative EDX-Analysen bestätigen, dass die Kristalle die Elemente Cäsium, Indium und Schwefel enthalten. Die quantitative EDX-Analyse eines mit einer dünnen Graphitschicht ( $d = 4$  nm) bedampften Kristalls führt für zehn Messpunkte im Mittel zu der in Tabelle 4.4 aufgeführten Zusammensetzung. Die Übereinstimmung mit den unter Annahme der Zusammensetzung  $CsIn_3S_5$  berechneten Werten ist, im Rahmen der Genauigkeit dieser Methode, gut.

Tabelle 4.4: Mittelwerte der an zehn unterschiedlichen Messpunkten durch EDX-Analyse (innerer (Element-)Standard) ermittelten Elementkonzentrationen eines  $CsIn_3S_5$ -Kristalls im Vergleich zu den berechneten Elementkonzentrationen von  $CsIn_3S_5$ .

<b><math>CsIn_3S_5</math></b>	<b>Cäsium</b>	<b>Indium</b>	<b>Schwefel</b>
Atom-% (berechnet)	11.11	33.33	55.55
Atom-% (gemessen)	13.12	33.40	53.50

Entsprechend der Rubidiumverbindung treten auch in diesen Ansätzen häufig farblose transparente Plättchen auf. Sie gleichen den bereits in den  $RbIn_3S_5$ -Ansätzen beobachteten Plättchen, die als  $RbInS_2$  charakterisiert werden konnten. Bei den hier beobachteten Kristallen sollte es sich deshalb um das isotype  $CsInS_2$  handeln. Eine quantitative EDX-Analyse eines mit einer dünnen Graphitschicht ( $d = 4 \text{ nm}$ ) bedampften Kristallplättchens führt für zehn Messpunkte im Mittel zu der in Tabelle 4.5 aufgeführten Zusammensetzung. Der Vergleich mit den berechneten Werten für  $CsInS_2$  stimmt, im Rahmen der Genauigkeit dieser standardlosen Methode, befriedigend überein. Die beobachteten Abweichungen lassen sich wiederum auf Aufladungen des Probenmaterials und die nicht optimale Ausrichtung der untersuchten Kristallflächen zurückführen. Anhand zusätzlicher Einkristallstrukturuntersuchungen konnte bestätigt werden, dass es sich bei den transparenten Plättchen um  $CsInS_2$  handelt.

Tabelle 4.5: Mittelwerte der an zehn unterschiedlichen Messpunkten durch EDX-Analyse (innerer (Element-)Standard) ermittelten Elementkonzentrationen eines farblos transparenten Kristallplättchens im Vergleich zu den berechneten Elementkonzentrationen von  $CsInS_2$ .

<b><math>CsInS_2</math></b>	<b>Cäsium</b>	<b>Indium</b>	<b>Schwefel</b>
Atom-% (berechnet)	25.00	25.00	50.00
Atom-% (gemessen)	28.85	24.72	46.43

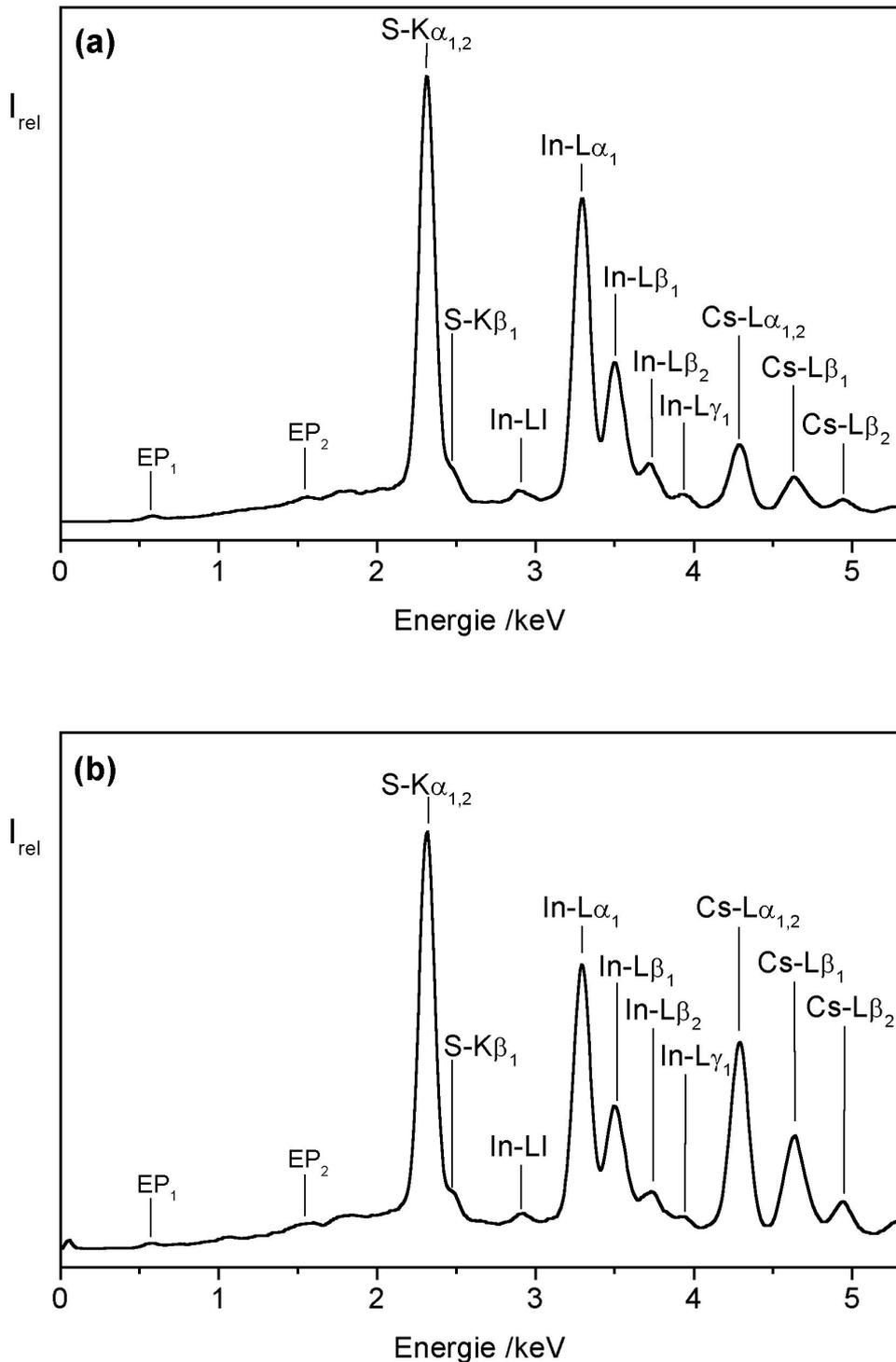


Abbildung 4.10: EDX-Spektren eines rot transparenten Kristalls (a,  $CsIn_3S_5$ ) und eines farblos transparenten Plättchens (b,  $CsInS_2$ ) aus einem Ansatz mit der Bruttozusammensetzung  $CsIn_3S_5$ . Die Elemente Cäsium, Indium und Schwefel konnten in beiden Kristallen eindeutig nachgewiesen werden. Die Proben wurden mit einer dünnen Graphitschicht (ca. 4 nm) bedampft. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV (EP: Escape-Peaks).

4.3.2.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen an  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ 

Zur pulverröntgenographischen Untersuchung wurden rot transparente Kristalle aus einem Ansatz der Zusammensetzung  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  separiert, gemörsert und auf einem Siemens D5000 Pulverdiffraktometer vermessen. Das in Abbildung 4.11 dargestellte Diffraktogramm kann auf Basis einer monoklinen Zelle indiziert werden. Die verfeinerten Gitterparameter sind in Tabelle 4.6 im Vergleich mit den Gitterkonstanten von  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  zusammengestellt.

Tabelle 4.6: Vergleich der aus Pulverdaten verfeinerten Gitterparameter von  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  und  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ .

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	<i>V</i>
$\text{RbIn}_3\text{S}_5$	12.3881(7) Å	3.7766(2) Å	15.3859(9) Å	112.477(6)°	665.15(5) Å <sup>3</sup>
$\text{CsIn}_3\text{S}_5$	<b>12.4795(6) Å</b>	<b>3.7890(2) Å</b>	<b>15.4990(8) Å</b>	<b>111.917(4)°</b>	<b>679.90(5) Å<sup>3</sup></b>

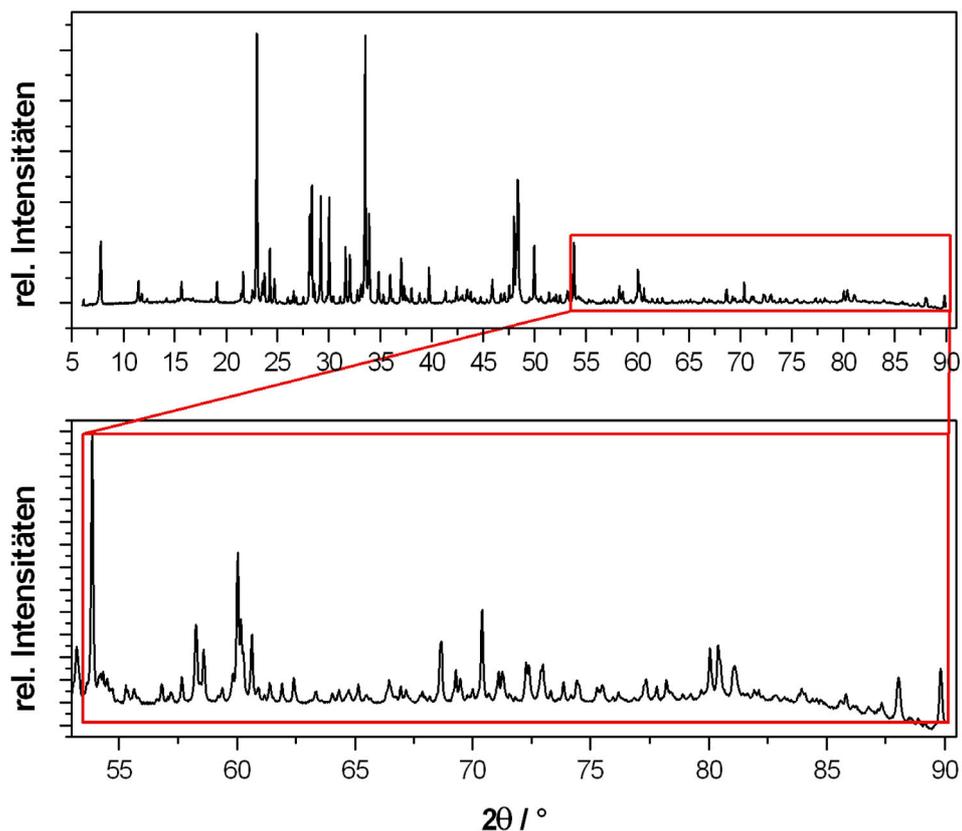


Abbildung 4.11: Pulverdiffraktogramm von  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  (Siemens D5000 Pulverdiffraktometer).

Der direkte Vergleich der Pulverdiffraktogramme von  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  und  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  lässt, aufgrund der Übereinstimmung der Reflexmuster, auf eine Isotypie der Kristallstrukturen der beiden Feststoffe schließen. Erwartungsgemäß ist das Pulverdiffraktogramm von  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  gegenüber dem von

$RbIn_3S_5$  zu kleineren Winkeln hin verschoben. Die vollständige Substitution der  $Rb^+$ -Ionen durch größere  $Cs^+$ -Ionen äußert sich in einer deutlichen Zunahme der Gitterkonstanten (vgl. Tabelle 4.6).

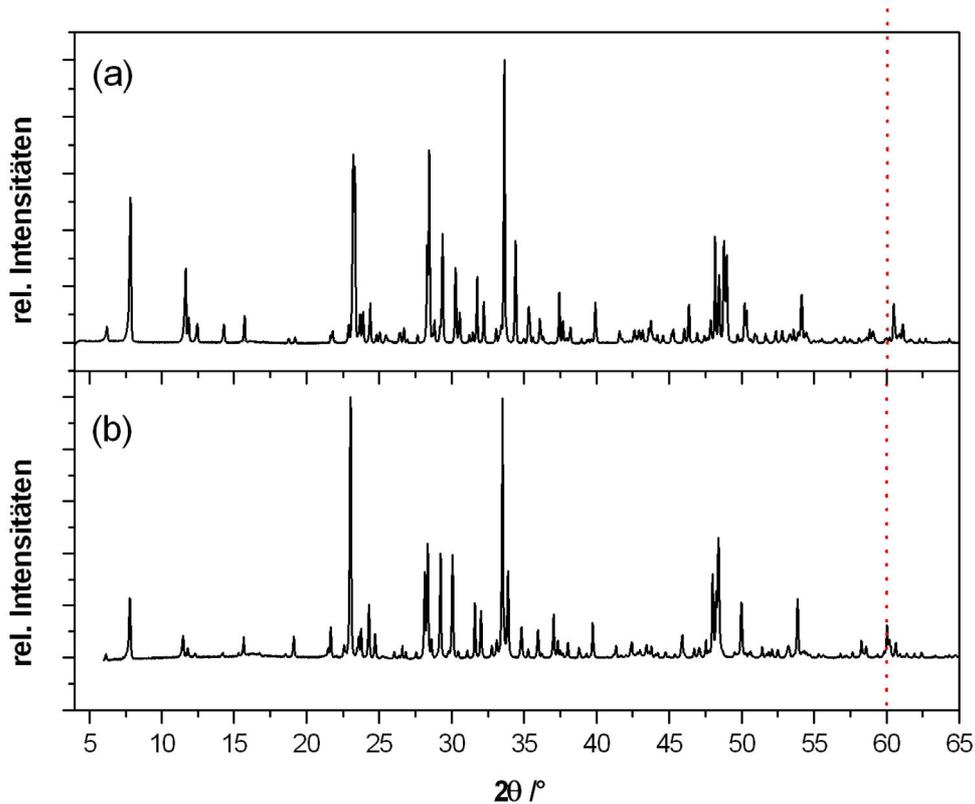


Abbildung 4.12: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von  $RbIn_3S_5$  (a) und  $CsIn_3S_5$  (b). Die Reflexmuster stimmen überein und lassen auf eine Isotypie der beiden Feststoffe schließen. Das  $CsIn_3S_5$ -Pulverdiffraktogramm ist gegenüber dem von  $RbIn_3S_5$  zu kleineren  $2\theta$ -Winkeln hin verschoben (s. rote Hilfslinie).

#### 4.3.2.3 Thermoanalytische Untersuchungen an $CsIn_3S_5$

Das Schmelzverhalten der Verbindung  $CsIn_3S_5$  wurde differenzthermisch (DTA) untersucht. Ein Ausschnitt aus einer DTA-Messung ist in Abbildung 4.13 dargestellt. In der Aufheizkurve sind drei endotherme Effekte zu erkennen:  $T_1^{\text{onset}} = 664(4)^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 785(4)^\circ\text{C} - 860(4)^\circ\text{C}$  und  $T_3^{\text{onset}} = 877^\circ\text{C}$ , in der Abkühlkurve sind ebenfalls drei Effekte (exotherm) zu erkennen, die, entsprechend  $RbIn_3S_5$ , auf ein inkongruentes Schmelzverhalten schließen lassen.

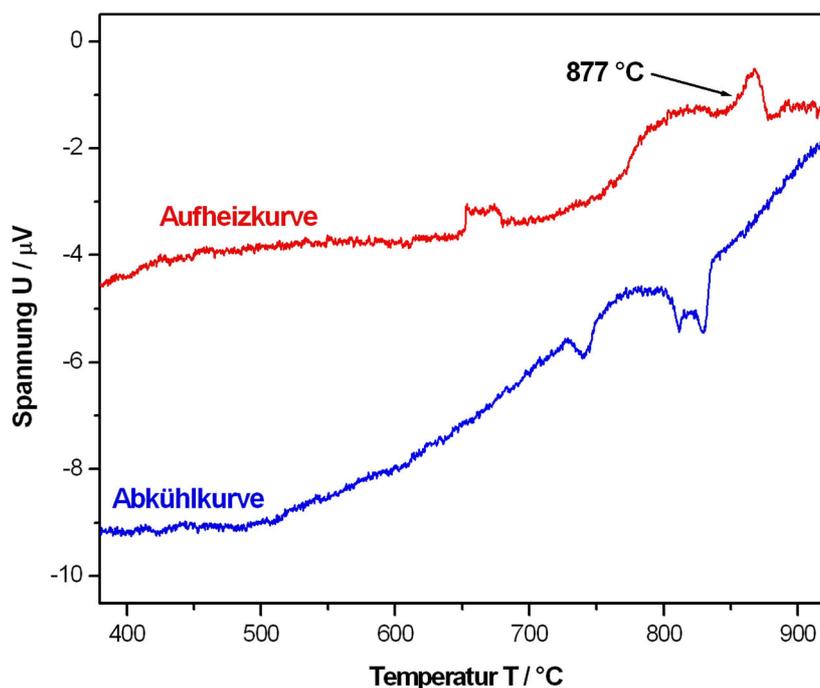


Abbildung 4.13: Ausschnitt aus einer DTA-Messung der Verbindung  $CsIn_3S_5$ . Die Aufheizkurve (rot) zeigt drei endotherme Effekte, wobei sich der zweite Effekt über einen weiten Temperaturbereich erstreckt ( $\Delta T = 120$  °C). In der Abkühlkurve (blau) treten drei thermische Effekte auf (exotherm), die auf ein inkongruentes Schmelzen schließen lassen (Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit: 5 K./min).

#### 4.4 Strukturaufklärung von $RbIn_3S_5$ und $CsIn_3S_5$

In diesem Kapitel soll in chronologischer Reihenfolge die Strukturaufklärung, insbesondere die Analyse des Zwillingsproblems<sup>4</sup> der beiden Titelverbindungen und dessen Lösung vorgestellt werden.

##### 4.4.1 Kristallstrukturanalyse – Teil I: Das Zwillingsproblem

Zur Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung standen zunächst Kristalle der Cäsiumverbindung zur Verfügung. Eine Separation geeigneter Einkristalle für die angestrebte Kristallstrukturanalyse erwies sich allerdings als äußerst schwierig, da vorwiegend stark verwachsene und schichtförmige Kristalle (vgl. lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in Kapitel 4.3.2) in den Syntheseansätzen auftraten, deren spezielle Morphologie auf eine ausgeprägte

<sup>4</sup> *Anmerkung:* Es sei an dieser Stelle bereits vorweggenommen, dass es sich bei der hier beobachteten Verzwilligung tatsächlich **nicht** um eine, wie anfangs angenommen, *partiell meroedrische Verzwilligung* handelt! Es werden trotzdem die zunächst fälschlich beschrifteten Lösungswege beschrieben. Die unbefriedigenden Ergebnisse erforderten einen zweiten und dritten Blick auf die Röntgendaten. Schließlich gelang unter Zuhilfenahme der Transmissions- (Fortsetzung: nächste Seite)

Verzwilligung schließen ließ. Unter Zuhilfenahme eines Polarisationsmikroskops konnte dennoch ein „Einkristall“ separiert und anschließend auf dem Flächendetektor-Einkristalldiffraktometer (STOE IPDS) vermessen werden.

Nach der Datensammlung<sup>5</sup> (EXPOSE [60]) wurde der reziproke Raum auf Anomalien, die auf Verwachsungen, Zwillingsbildungen, Überstrukturen oder Modulationen beruhen können untersucht (RECIPE [64]). Auf den ersten Blick konnte nichts Ungewöhnliches festgestellt werden und eine Indizierung (INDEX [62]; CELL, [63]) der gemessenen Reflex-Positionen wurde durchgeführt. Das Ergebnis bestätigte die bereits anhand von Röntgenpulverdaten ermittelten Gitterparameter. Die anschließende Strukturlösung (SHELXS97 [73]) und Verfeinerung (SHELXL97 [74]) mit den durch Integration (INTEGRATE [66]) sämtlicher Bildplattenaufnahmen gewonnenen Reflexintensitäten resultierte in einem bezüglich der interatomaren Abstände vernünftigen Strukturmodell mit akzeptablen  $R$ -Werten. Dieses Strukturmodell musste jedoch aufgrund einer zu hohen Restelektronendichte ( $\rho_{\max.} = \sim 9 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) in Frage gestellt werden!

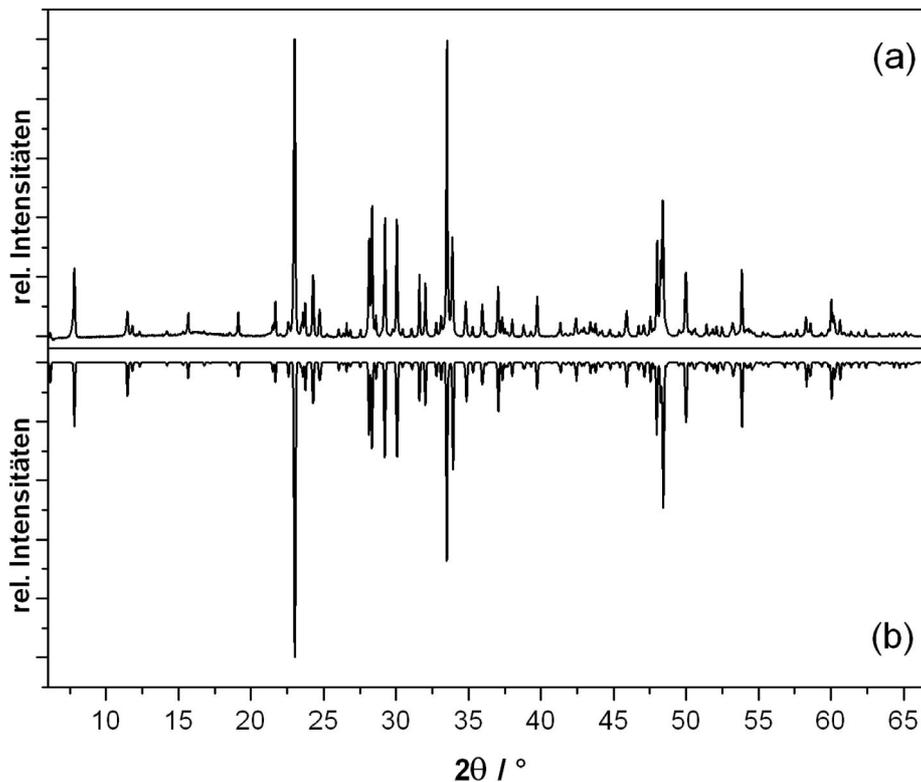


Abbildung 4.14: Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms (PD SIEMENS D5000) von  $CsIn_3S_5$  (a) mit dem auf Basis von Einkristalldaten (1. Strukturmodell mit hoher Restelektronendichte) berechneten Diffraktogramm von  $CsIn_3S_5$  (b).

elektronenmikroskopie eine Charakterisierung der Verzwilligung.

<sup>5</sup> Experimentelle Daten s. Kapitel 4.4.3

Dessen ungeachtet zeigte ein auf Grundlage dieses ersten Modells berechnetes Pulverdiffraktogramm eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm von  $CsIn_3S_5$  (Abbildung 4.14). Das erhaltene Strukturmodell konnte also nicht völlig falsch sein.

Zur Klärung der Ursache der hohen Restelektronendichte wurden erneut die gemessenen Reflex-Positionen im reziproken Raum auf mögliche Fremdreﬂexe hin untersucht (RECIPE [64]). Tatsächlich zeigte sich, dass die ermittelte Orientierungsmatrix nicht alle Reflexpositionen mit genügender Genauigkeit beschrieb und einige wenige Reflexe dieses Datensatzes nicht berücksichtigt wurden.

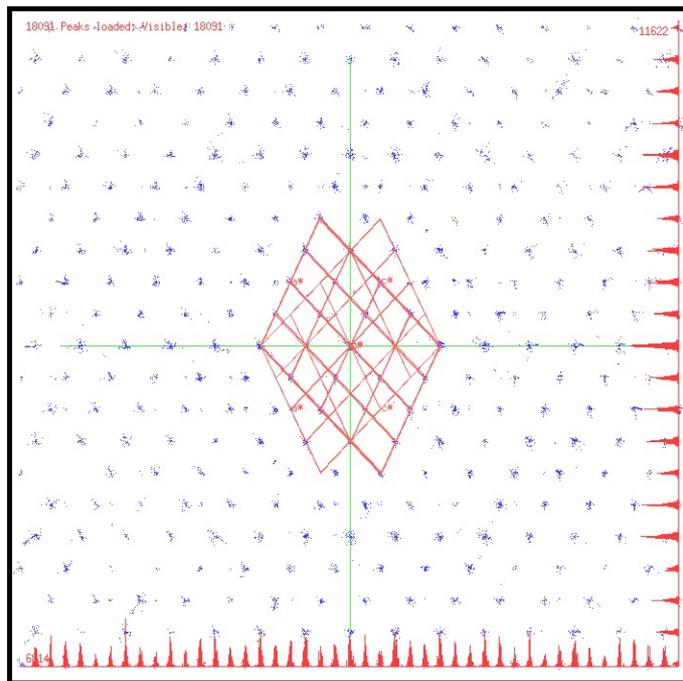


Abbildung 4.15: Projektion des reziproken Raums entlang  $[010]^*$  eines verzwilligten  $CsIn_3S_5$ -Kristalls (Programm RECIPE [64]). Die gemessenen Reflex-Positionen sind als blaue Punkte dargestellt. Die sich durchdringenden reziproken Gitter der Zwillingsindividuen sind hervorgehoben. Das Volumenverhältnis der Zwillingsindividuen ist etwa 60:1.

Das Programm RECIPE erlaubt eine Manipulation der gemessenen Reflexe insoweit, dass Reflexe im reziproken Raum, die einer vorher ermittelten Orientierungsmatrix entsprechen, von weiteren Reflexen separiert werden können. Die restlichen Intensitäten können erneut einer Indizierung zugeführt und entsprechend analysiert werden.

Mit dieser Strategie zur Analyse der überzähligen Daten wurde auch bei dieser  $CsIn_3S_5$ -Messung weiter verfahren. Die Indizierung der wenigen verbliebenen Reflexe ergab erneut die bereits bekannte monokline Elementarzelle, jedoch mit unterschiedlicher Orientierungsmatrix. Bei dem untersuchten  $CsIn_3S_5$ -Kristall handelte es sich demnach um einen Zwillling mit einer intensitätsstarken Hauptkomponente und einem sehr kleinen, intensitätsschwachen Zwillingsindividuum. Die gegenseitige Orientierung der beiden reziproken Gitter ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Die Abbildung wurde mit dem Programm RECIPE erzeugt. Sie enthält neben den

reziproken Gittern eine Projektion sämtlicher Reflexintensitäten entlang der gewählten Richtung (hier  $[010]^*$ ).

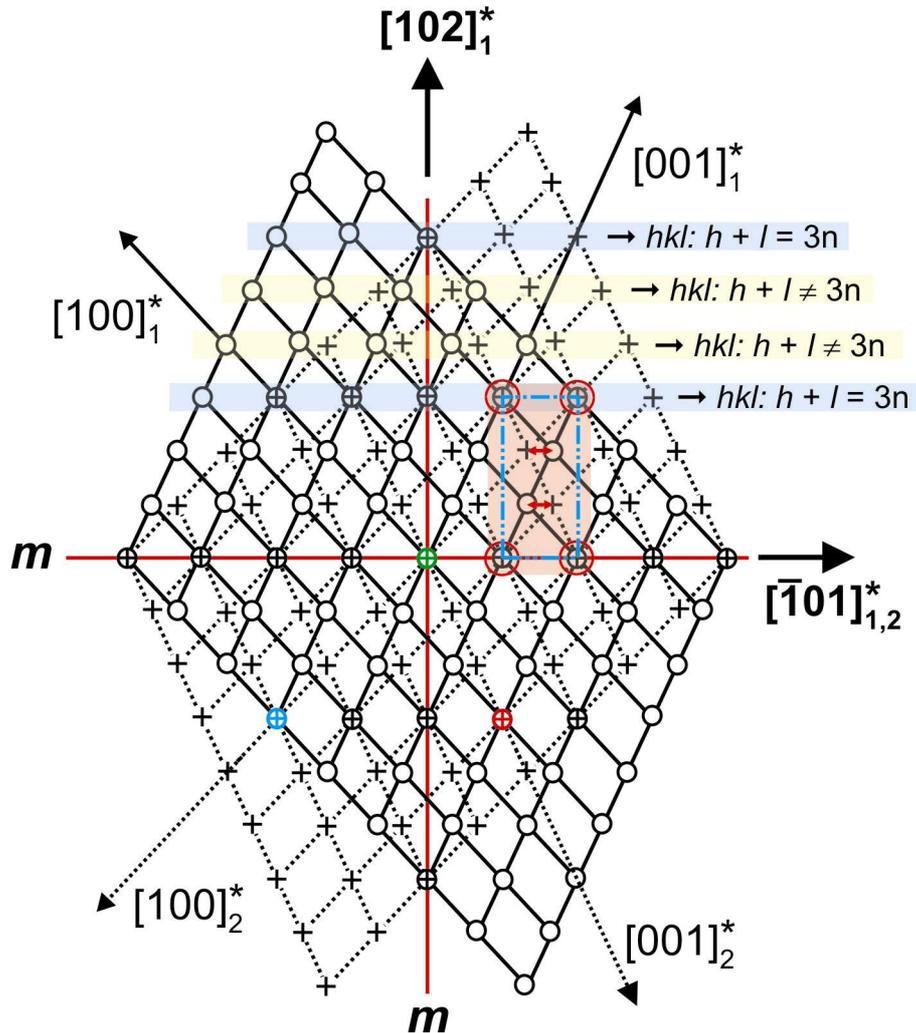


Abbildung 4.16: Die sich durchdringenden reziproken Gitter der Zwillingsindividuen der Verbindung  $CsIn_3S_5$  entsprechend der ersten (falschen!) Annahme einer *partiell meroedrischen* Verzwilligung (Laue-Gruppe:  $mmm$ , orthorhombisch). Demnach sollten die Reflexe  $hkl$ ,  $h+l=3n$  koinzidieren und die Reflexe  $(hkl, h+l \neq 3n)_{1,2}$  separiert vorliegen ( $\oplus$ : koinzidierende Reflexe ( $hkl, h+l=3n$ );  $\circ$ : Reflexe Individuum 1 ( $hkl, h+l \neq 3n$ )<sub>1</sub>;  $+$ : Reflexe Individuum 2 ( $hkl, h+l \neq 3n$ )<sub>2</sub>; ( $n = 0, 1, 2 \dots$ )). Die Abstände zwischen den separierten Reflexen der jeweiligen Zwillingsindividuen sind identisch (vgl. rote Pfeile in der rot hinterlegten *pseudo-orthorhombischen* Zelle). Mit Hilfe der farbig gekennzeichneten Reflexe kann das Zwillingsgesetz in einfacher Weise hergeleitet werden (s. Text; grün: Reflexe  $0k0$ ; blau: Reflexe  $3k0_2$  und  $1k\bar{1}_1$ ; rot:  $0k3_2$  und  $2k\bar{1}_1$ ).

Mit dem Auftreten einer Verzwilligung, die systematisch bei allen untersuchten Kristallen<sup>6</sup> beobachtet wurde, ergab sich eine erste mögliche Erklärung für die hohe Restelektronendichte und

<sup>6</sup> Von den Verbindungen  $CsIn_3S_5$  und  $RbIn_3S_5$  wurden 3 bzw. 5 Kristalle vollständig mit dem Bildplattendiffraktometer (IPDS) vermessen.

schlechten Gütefaktoren der Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung. Eine erneute Strukturverfeinerung unter Berücksichtigung der Verzwilligung sollte dies bestätigen. Hierzu war zunächst die Lösung des Zwillingsproblems notwendig.

Auf den ersten Blick schien es sich hierbei um eine *partiell meroedrische Verzwilligung* zu handeln, mit koinzidierenden und damit bezüglich der Intensitäten verfälschten Reflexen  $hkl$ ,  $h + l = 3n$  ( $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ ) und vollständig separierten (unverfälschten) Reflexen  $(hkl, h + l \neq 3n)_1$  und  $(hkl, h + l \neq 3n)_2$  (Zwillingsindex  $i = 3$ ) der jeweiligen Zwillingsdomäne. Für die Symmetrie des Beugungsbildes (Zwilling) wurde die Laue-Gruppe  $mmm$  (orthorhombisch) ermittelt.

Die sich durchdringenden reziproken Gitter der Zwillingsindividuen sind gemäß der ersten Analyse des reziproken Raumes (RECIPE) zusätzlich in übersichtlicherer Form in Abbildung 4.16 dargestellt. Das *Zwillingsgesetz*, d.h. die geometrische Beziehung der Zwillingskomponenten, kann direkt abgeleitet werden:

Zuerst muss die Matrix  $\mathbf{Q}$  ermittelt werden, welche die reziproken Zellparameter ineinander überführt. Zur Ermittlung dieser Beziehung eignen sich am besten die koinzidierenden Reflex-Positionen der reziproken Gitter auf den  $[100]_2^*$ - und  $[001]_2^*$  des Zwillingsindividuums (2). Wählt man auf der  $[100]_2^*$ -Achse z.B. das koinzidierende Reflex-Doppel mit dem niedrigstem Index (koinzidierende Reflexe:  $300_2$  und  $10\bar{4}_1$  (blau)) und entsprechend das koinzidierende Reflexdoppel mit dem niedrigsten Index auf der  $[001]_2^*$ -Achse (koinzidierende Reflexe  $003_2$  und  $\bar{2}0\bar{1}_1$  (rot)), so können die Beziehungen  $3a_2^* = 1a_1^* - 4c_1^*$  und  $3c_2^* = -2a_1^* - 1c_1^*$  direkt am jeweiligen Gitter abgelesen werden. Die Beziehung  $b_2^* = -b_1^*$  ergibt sich aus dem Erhalt des *Rechtssystems*.

Es gilt, entsprechend den Konventionen für Matrix-Multiplikationen [80]:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_2^* \\ \mathbf{b}_2^* \\ \mathbf{c}_2^* \end{pmatrix} = \mathbf{Q} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1^* \\ \mathbf{b}_1^* \\ \mathbf{c}_1^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1^* \\ \mathbf{b}_1^* \\ \mathbf{c}_1^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11}\mathbf{a}_1^* + Q_{12}\mathbf{b}_1^* + Q_{13}\mathbf{c}_1^* \\ Q_{21}\mathbf{a}_1^* + Q_{22}\mathbf{b}_1^* + Q_{23}\mathbf{c}_1^* \\ Q_{31}\mathbf{a}_1^* + Q_{32}\mathbf{b}_1^* + Q_{33}\mathbf{c}_1^* \end{pmatrix}$$

$$\begin{array}{lcl} 3 a_2^* & = & 1 a_1^* + 0 b_1^* - 4 c_1^* \\ 1 b_2^* & = & 0 a_1^* - 1 b_1^* + 0 c_1^* \\ 3 c_2^* & = & -2 a_1^* + 0 b_1^* - 1 c_1^* \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{lcl} a_2^* & = & 1/3 a_1^* + 0 b_1^* - 4/3 c_1^* \\ b_2^* & = & 0 a_1^* - 1 b_1^* + 0 c_1^* \\ c_2^* & = & -2/3 a_1^* + 0 b_1^* - 1/3 c_1^* \end{array}$$

$$\begin{pmatrix} 1/3 a_1^* + 0 b_1^* - 4/3 c_1^* \\ 0 a_1^* - 1 b_1^* + 0 c_1^* \\ -2/3 a_1^* + 0 b_1^* - 1/3 c_1^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/3 & 0 & -4/3 \\ 0 & -1 & 0 \\ -2/3 & 0 & -1/3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1^* \\ \mathbf{b}_1^* \\ \mathbf{c}_1^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_2^* \\ \mathbf{b}_2^* \\ \mathbf{c}_2^* \end{pmatrix} = \mathbf{Q} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1^* \\ \mathbf{b}_1^* \\ \mathbf{c}_1^* \end{pmatrix}$$

Damit ergibt sich für die Matrix  $\mathbf{Q}$ :

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & \overline{\frac{4}{3}} \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ \frac{2}{3} & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

Eine Transformation der Reflexindizes  $hkl$  ist mit der Zwillingsmatrix  $\mathbf{T}$  möglich. Diese erhält man wenn  $\mathbf{Q}$  transponiert und invertiert wird.

$$(\mathbf{Q}^T)^{-1} = \mathbf{T}$$

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & \frac{2}{3} \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ \frac{4}{3} & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

Die gleichzeitige Existenz koinzidierender und separierter Reflexe im Datensatz verbietet die Verfeinerung des Strukturmodells mit dem Befehl TWIN im Programm SHELXL [74]. Für eine korrekte Verfeinerung muss dem Programm explizit angegeben werden, welche Reflexe der Hauptkomponente separiert vorliegen und welche Reflexe durch überlagernde Intensitäten einer Nebenkompente verfälscht werden. Die ursprüngliche SHELX HKLF4-formatierte Datei muss auf das SHELX HKLF5 Format umgeschrieben werden.

Ein modifizierter Ausschnitt der  $hkl$ -Datei sieht dann z.B. folgendermaßen aus:

$h$	$k$	$l$	$F_0^2$	$\sigma(F_0^2)$	$m$
-5	0	0	142.99	3.89	1
-6	0	0	259.64	6.12	-1
-2	0	8	259.64	6.12	2

Mit  $m = 1$  wird der separierte Reflex der Hauptkomponente gekennzeichnet. Der Reflex der Hauptkomponente, der mit einem Reflex der Nebenkompente koinzidiert erhält die Ziffer -1. Der koinzidierende Reflex der Nebenkompente wird eingefügt. Er muss direkt auf den Reflex der Hauptkomponente in der  $hkl$ -Datei folgen mit dem er koinzidiert und wird mit  $m = 2$  benannt. Die Indizes dieses Reflexes werden über die Zwillingsmatrix  $\mathbf{T}$  ermittelt. Mit diesen Informationen wird nun auch der fraktionelle Anteil der koinzidierenden Reflexe berücksichtigt und kann gleichzeitig mit den separierten Reflexen verfeinert werden.

Die auf Grundlage der Orientierungsmatrix der Hauptkomponente erzeugte  $hkl$ -Datei wurde entsprechend der obigen Beschreibung mit einem FORTRAN Programm auf das SHELX HKLF5 Format umgeschrieben und das bereits bekannte Strukturmodell mit diesen Daten erneut

verfeinert. Trotz der modifizierten Verfeinerungsstrategie wurde im Falle der  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ -Messung keine signifikante Verbesserung der max. Restelektronendichte beobachtet. Sie ist mit  $\sim 8 \text{ e}/\text{\AA}^3$  immer noch unakzeptabel.

Nach diesen ersten Versuchen der Strukturaufklärung von  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  standen auch Kristalle der Rubidiumverbindung ( $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ ) zur Verfügung, die entsprechend der Cäsiumverbindung rot-transparente, stark verwachsene und schichtförmige Kristalle ausbilden (vgl. Kapitel 4.3). Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme und der daraus ermittelten Zellparameter legt die Vermutung nahe, dass  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  isotyp zu  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  kristallisiert (vgl. Abbildung 4.12).

Es wurden mehrere  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ -Kristalle auf dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer (STOE IPDS) vermessen und die gesammelten Reflex-Positionen im reziproken Raum auf Besonderheiten hin untersucht (RECIPE). Alle gemessenen  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ -Kristalle zeigten die gleiche systematische Verzwilligung, die auch bei  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  beobachtet wurde (Abbildung 4.17).

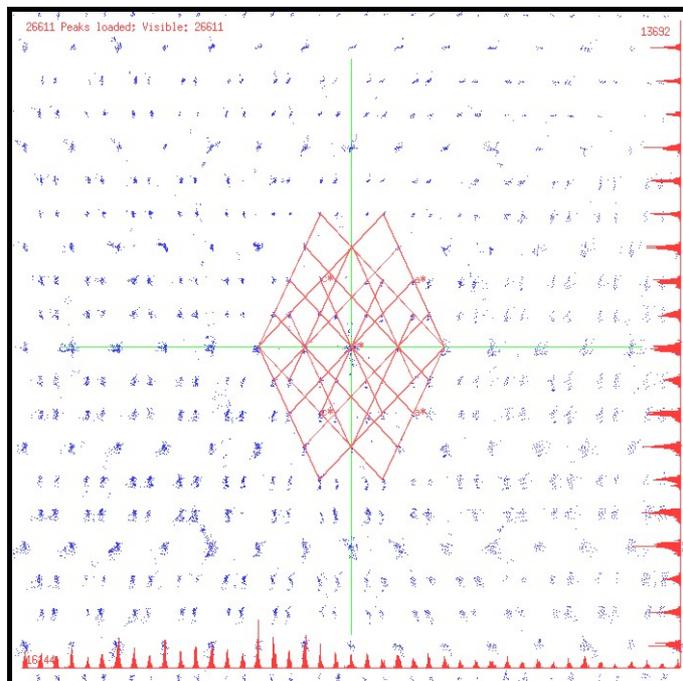


Abbildung 4.17: Projektion des reziproken Raums entlang  $[010]^*$  eines verzwilligten  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ -Kristalls (Programm RECIPE [64]). Die gemessenen Reflex-Positionen sind als blaue Punkte dargestellt. Die sich durchdringenden reziproken Gitter der Zwillingselementarzellen sind anhand ihrer Elementarzellen (rot) hervorgehoben. Das Volumenverhältnis der Zwillingselementarzellen ist etwa 1:1.

Das Volumenverhältnis der Zwillingselementarzellen lag bei den untersuchten Kristallen bei ungefähr 1:1 und 1:2. Eine Strukturlösung mit einem Datensatz der auf Grundlage einer der beiden Orientierungsmatrizen integriert wurde, und damit auch die verfälschten Intensitäten der koinzidierenden Reflexe enthält, war im Gegensatz zur  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ -Messung nicht möglich. Die Verfeinerung dieser  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ -Daten mit dem bereits bekannten Strukturmodell der Verbindung  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  konvergierte bei  $R_1 = 0.16$  und  $wR_2 = 0.39$  mit einer sehr hohen Restelektronendichte von

$\rho_{\max.} = 37 \text{ e}/\text{\AA}^3$ . Analog der Cäsiumverbindung wurde auch hier mit einem auf Grundlage der Zwillingsmatrix  $T$  HKLF5-formatierten Datensatz verfeinert. Es resultierten bessere  $R$ -Werte ( $R_1 = 0.07$  und  $wR_2 = 0.24$ ) und es wurde eine deutliche Abnahme der Restelektronendichte beobachtet, die allerdings mit  $\rho_{\max.} = 9.6 \text{ e}/\text{\AA}^3$  immer noch viel zu hoch war.

Die Strukturverfeinerung auf der Basis des HKLF5 - Formats führte demnach sowohl bei  $RbIn_3S_5$  als auch bei  $CsIn_3S_5$  zu keinem befriedigenden Ergebnis!

Da die Richtigkeit des Strukturmodells anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen zweifelsfrei bestätigt wurde (s. Kapitel 4.4.4), sollten die Unstimmigkeiten der Kristallstrukturanalyse in einer fehlerhaften Lösung des Zwillingsproblems begründet sein. Eine eingehende Charakterisierung der Verzwilligung war erforderlich!

## 4.4.2 Charakterisierung der Verzwilligung

### 4.4.2.1 Untersuchungen zur partiellen Meroedrie

Die systematische Verzwilligung der Verbindung  $CsIn_3S_5$  wurde erstmals anhand von Projektionen des reziproken Raumes unter Zuhilfenahme des Programms RECIPE [64] nachgewiesen. Hierbei wurde aus den vorhandenen Daten eine *partiell meroedrische Verzwilligung* abgeleitet, da **scheinbar** alle Reflexe  $(hkl: h + l = 3n)_{1,2}$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) exakt überlagern und alle weiteren Reflexe  $(hkl: h + l \neq 3n)_1$  und  $(hkl: h + l \neq 3n)_2$  der beiden Zwillingskomponenten deutlich separiert vorliegen (vgl. Abbildung 4.16). Unbefriedigende Gütefaktoren der Verfeinerung auf Basis der *partiell meroedrischen Verzwilligung* stellten diese Deutung des Beugungsbildes in Frage und eventuelle Abweichungen mussten gesucht werden.

Zunächst wurden erneut unter Zuhilfenahme des Programms RECIPE [64] die Projektionen des reziproken Raums analysiert. In Abbildung 4.18 ist eine entsprechende Projektion eines verzwilligten  $RbIn_3S_5$ -Kristalls mit einem Volumenverhältnis der Zwillingsdomänen von ca. 1:1 entlang  $[010]^*$  dargestellt. Auf den ersten Blick scheint bei kleinen  $2\theta$ -Winkeln tatsächlich eine partielle Meroedrie mit *pseudo*-orthorhombischer Elementarzelle vorzuliegen. Eine genauere Analyse der senkrechten Abstände zwischen den separierten Reflexen  $(hkl: h + l \neq 3n)_1$  und  $(hkl: h + l \neq 3n)_2$  weist allerdings zunehmend bei hohen  $2\theta$ -Werten auf Variationen, die einer partiellen Meroedrie nicht entsprechen. Diese Abstandsvariationen sind in Abbildung 4.18 im vergrößerten Ausschnitt mit roten Pfeilen gekennzeichnet. Betrachtet man jeweils das Reflexquartett der Reflexe  $(hkl: h + l \neq 3n)_1$  und  $(hkl: h + l \neq 3n)_2$ , welches sich zwischen zwei Schichten aus Reflexen  $(hkl: h + l = 3n)_{1,2}$  befindet (rote Kreise), so nimmt der senkrechte Abstand zwischen dem oberen Reflexpaar zu hohen Winkeln stetig ab, wohingegen der senkrechte Abstand des unteren Reflexpaares zunimmt (rote Pfeile). Zusätzlich kann eine Aufspaltung der scheinbar koinzidierenden Reflexe  $(hkl: h + l = 3n)_{1,2}$  zu hohen  $2\theta$ -Werten vermutet werden. Der sichere Nachweis einer möglichen

Aufspaltung dieser Reflexe kann mit den Projektionen des reziproken Raums (RECIPE) aus den Daten der röntgenographischen Untersuchungen mit dem Flächendetektor-Diffraktometer (IPDS) nicht zweifelsfrei erbracht werden. Zur endgültigen Klärung der geometrischen Beziehung zwischen den reziproken Gittern der Zwillingindividuen mussten weitere Methoden mit höherer Auflösung angewendet werden.

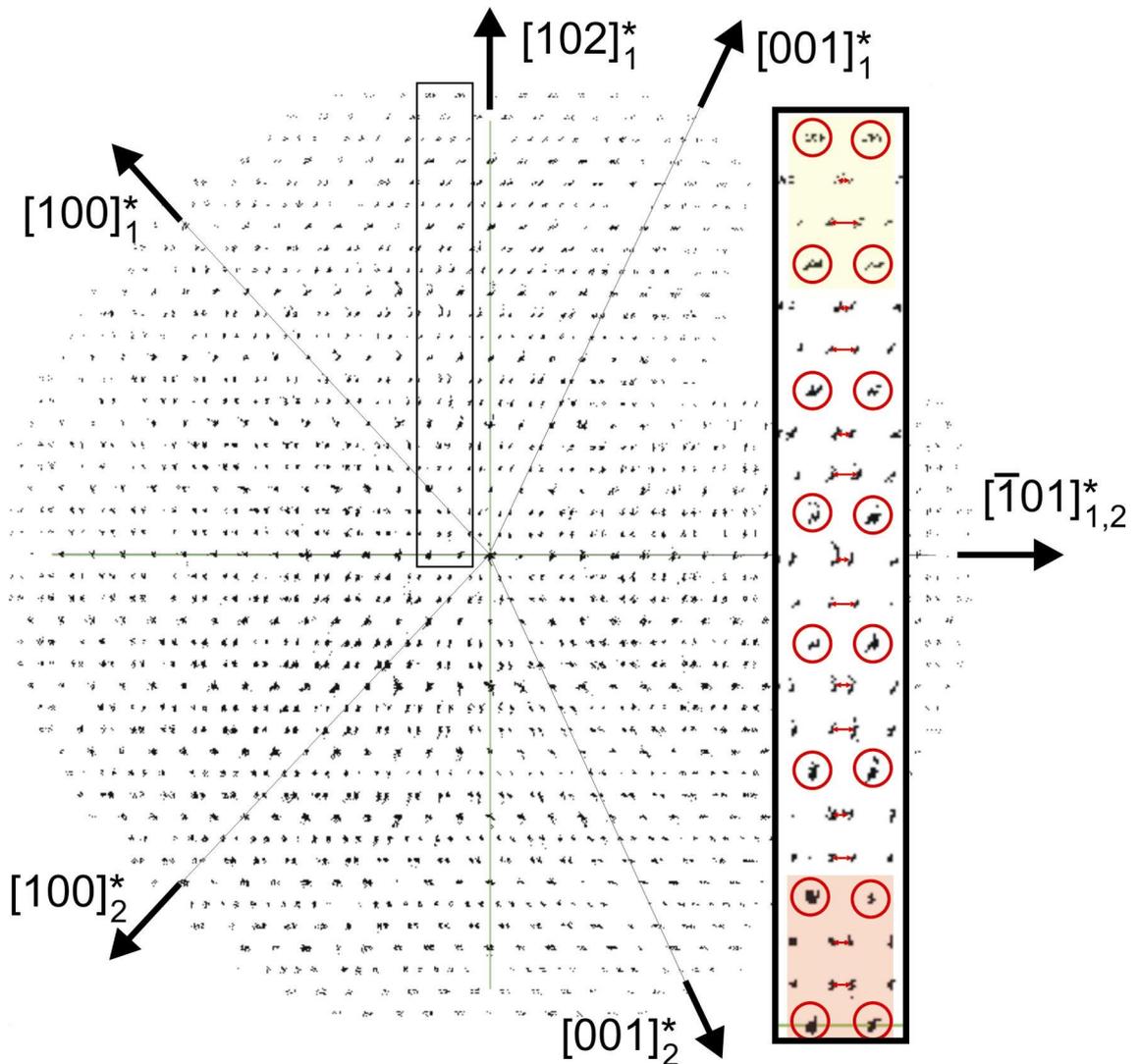


Abbildung 4.18: Projektion der gemessenen Reflex-Positionen entlang  $[010]^*$  (Programm: RECIPE) eines verzwilligten  $RbIn_3S_5$ -Kristalls mit einem Volumenverhältnis der Zwillingindividuen von etwa 1:1. Der durch einen schwarzen Rahmen gekennzeichnete Bereich ist in der rechten Bildhälfte vergrößert dargestellt. In dieser Vergrößerung sind alle Reflexe  $hkl$ ,  $h + l = 3n$  durch rote Kreise gekennzeichnet. Die Variationen der Abstände der Reflexe ( $hkl$ :  $h + l \neq 3n$ )<sub>1</sub> und ( $hkl$ :  $h + l \neq 3n$ )<sub>2</sub> zu höheren  $2\theta$ -Werten sind durch rote Pfeile hervorgehoben.

Als besonders gut geeignet für die Beurteilung der Reflexpositionen auch bei hohen  $2\theta$ -Werten erwiesen sich klassische Buerger-Präzessions-Aufnahmen, die durch Filmaufnahmen eine hohe Auflösung garantieren. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Sie zeigt die reziproke  $h0l$ -Ebene eines  $RbIn_3S_5$ -Kristalls (Volumenverhältnis der Zwillingindividuen

ca. 1:1). Erwartungsgemäß treten auch hier die Variationen der reziproken Abstände zwischen den vollständig separierten Reflexen ( $hkl: h + l \neq 3n$ )<sub>1,2</sub> der Individuen auf. Zusätzlich ist nun auch eine signifikante Aufspaltung der bei partieller Meroedrie superpositionierten Reflexe ( $hkl: h + l = 3n$ )<sub>1,2</sub> bei hohen  $2\theta$ -Winkeln zu erkennen.

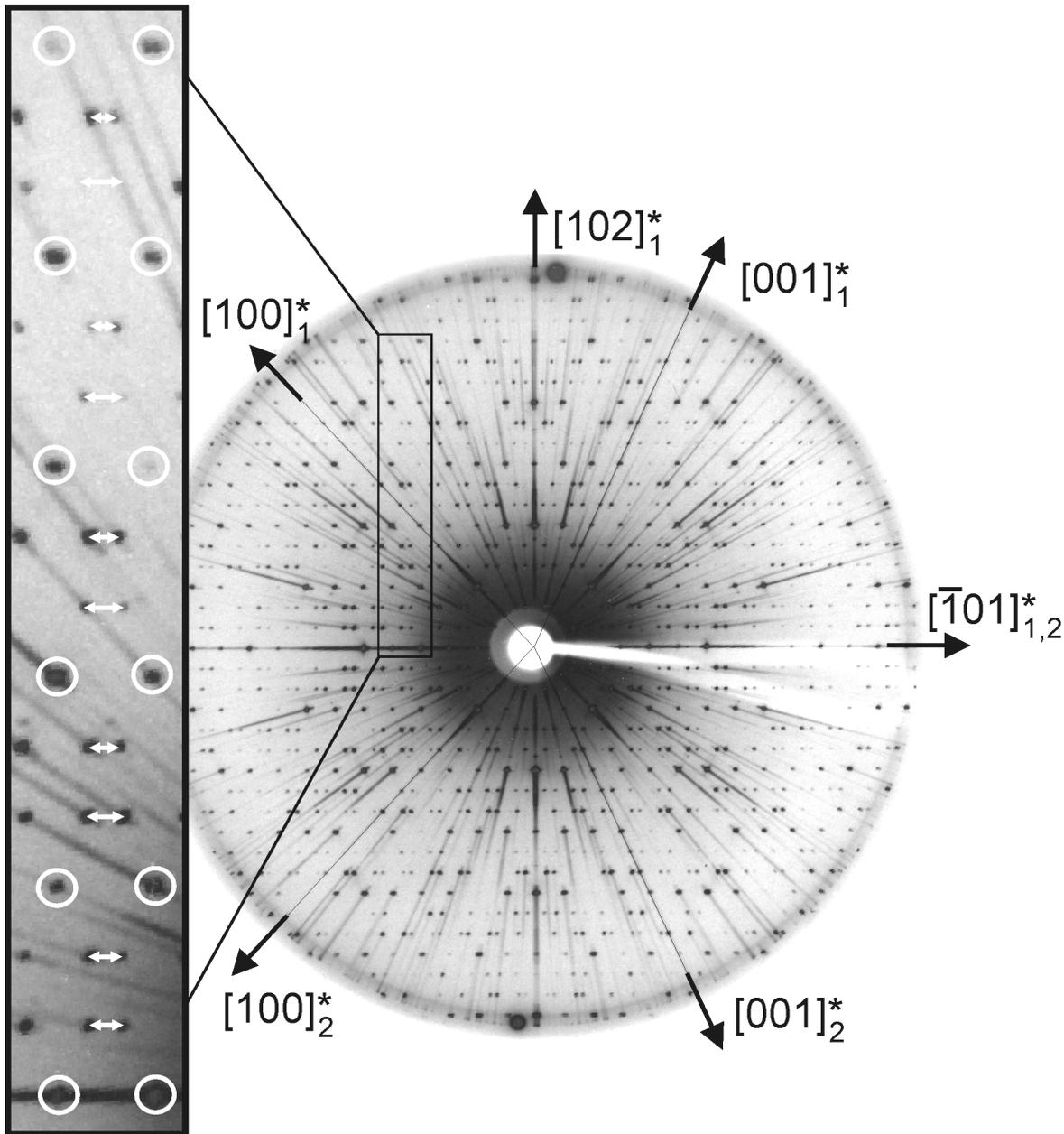


Abbildung 4.19: Buerger-Präzessions-Aufnahme der reziproken  $h0l$ -Ebene eines verzwilligten  $RbIn_3S_5$ -Kristalls (Volumenverhältnis der Zwillingsdomänen: 1:1). Der durch einen schwarzen Rahmen gekennzeichnete Bereich ist in der linken Bildhälfte vergrößert dargestellt. Darin sind die Reflexe  $hkl: h + l = 3n$  durch weiße Kreise gekennzeichnet. Die Variationen der Abstände der Reflexe ( $hkl: h + l \neq 3n$ )<sub>1,2</sub> sind durch weiße Pfeile hervorgehoben. Deutlich ist die Aufspaltung der Reflexe  $hkl: h + l = 3n$  bei hohen  $2\theta$ -Winkeln erkennen.

Neben den röntgenographischen Methoden bieten sich auch Methoden der Hochaufgelösten Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) zur Untersuchung der Abweichung von der

Idealstruktur an [79]. Erste Anzeichen auf eine Verzwilligung konnten hierbei durch Feinbereichsbeugungsexperimente gewonnen werden. In Abbildung 4.20 ist wiedergegeben, wie sich das Feinbereichsbeugungsdiagramm ändert, wenn die Position der Feinbereichsblende ( $\varnothing \sim 100$  nm) relativ zum Kristall verschoben wird.

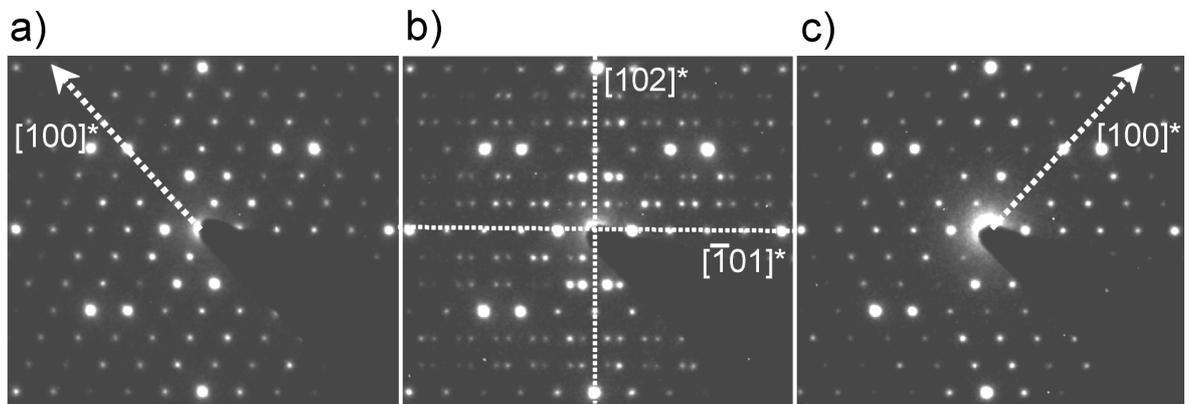


Abbildung 4.20: (a)-(c) Feinbereichsbeugungsdiagramme (SAED) eines verzwilligten  $RbIn_3S_5$ -Kristalls (Zonenachsenorientierung:  $[010]^*$ ) bei Verschiebung der Position des Kristalls relativ zur Feinbereichsblende. (a) Beugungsdiagramm der Domäne in der Orientierung 1. (c) Beugungsdiagramm der Domäne in der Orientierung 2 (Die punktierten Pfeile zeigen die Richtung  $[100]^*$  an). (b) Beugungsdiagramm der überlagerten Domänen der Orientierung 1 und 2 [79].

Zunächst wird das erwartete Beugungsdiagramm für die Orientierung  $[010]^*$  eines Idealkristalls (Abbildung 4.20a) gefunden, das sich allerdings bei einer Verschiebung der Feinbereichsblende dramatisch ändert, sobald eine zweite Domäne zu dem Beugungsbild beiträgt (Abbildung 4.20b).

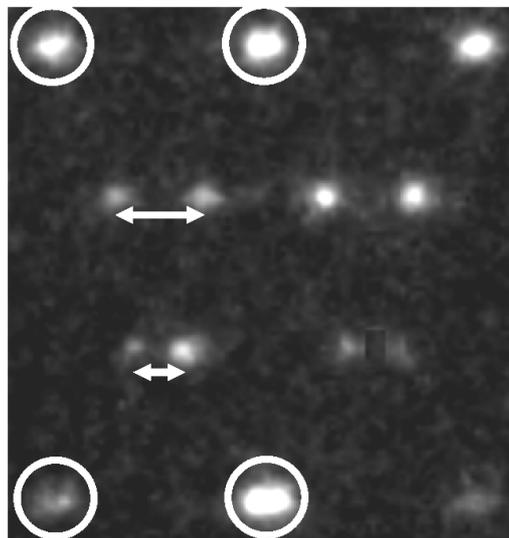


Abbildung 4.21: Vergrößerter Ausschnitt aus einem Feinbereichsbeugungsdiagramm (SAED, Zonenachsenorientierung:  $[010]^*$ ) eines verzwilligten  $RbIn_3S_5$ -Kristalls. Eine Variation der Abstände der Reflexe ( $hkl: h + l \neq 3n$ )<sub>1,2</sub>, sowie die Aufspaltung der Reflexe  $hkl: h + l = 3n$  ist deutlich zu erkennen [79].

Wird die Position der Feinbereichsblende weiter über die Zwillingsgrenze hinaus verschoben, so erhält man wiederum das Beugungsbild des Idealkristalls (Abbildung 4.20c). Das mittlere

Beugungsbild ist offensichtlich eine Überlagerung zweier verzwillingter Domänen. Ebenso wie bei den röntgenographischen Untersuchungen (vgl. Abbildung 4.18) sind auch am Feinbereichsbeugungsdiagramm die Variationen der Reflexe  $(hkl: h + l \neq 3n)_{1,2}$  zu erkennen. Zusätzlich kann auch hier eine Aufspaltung der scheinbar koinzidierenden Reflexe  $(hkl: h + l = 3n)_{1,2}$  beobachtet werden (Abbildung 4.21).

Die Buerger-Präzessions-Aufnahmen sowie die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen deutlich, dass die anfangs vermutete *partielle Meroedrie* für die Verzwilligung von  $RbIn_3S_5$  nicht vorliegt. Damit erklärt sich auch das Versagen der Verfeinerung mit dem auf Basis der Zwillingsmatrix  $T$  erzeugten Datensatzes.

Entsprechende Untersuchungen an der isotypen Cäsiumverbindung führten zum gleichen Ergebnis. Die Abweichungen von der partiellen Meroedrie sind hier jedoch weniger stark ausgeprägt als bei  $RbIn_3S_5$ .

#### 4.4.2.2 Das Zwillingselement im direkten Raum

Zu den wichtigsten Fragestellungen im Zusammenhang mit Verzwilligung zählt die exakte Charakterisierung des Zwillingselements. Aus Beugungsbildern kann allerdings die Art und Lage des Zwillingselements prinzipiell nicht abgeleitet werden. Im Falle der hier beobachteten Verzwilligung (vgl. Abbildung 4.16) zeigt das Beugungsbild aufgrund von Spiegelebenen senkrecht zu  $[\bar{1}01]^*$  und  $[102]^*$  eine höhere Symmetrie als das Beugungsbild der unverzwilligten Idealstruktur. Infolge dieser *mm*-Symmetrie kann nicht entschieden werden, ob die möglichen Zwillingselemente längs der horizontalen ( $[\bar{1}01]^*$ ) oder vertikalen ( $\sim[102]^*$ ) verlaufen.

Hierzu ist eine Methode notwendig, die den direkten Raum abbildet. Methode der Wahl ist die hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM). In Abbildung 4.22 ist eine hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines verzwilligten Kristallbereichs von  $RbIn_3S_5$  dargestellt. Die hochaufgelöste Abbildung besitzt keine *mm*-Symmetrie, so dass die Orientierung der Zwillingsgrenze und damit auch die Position des Zwillingselements eindeutig feststehen. Demnach ist die Orientierung benachbarter verzwilligter Bereiche mit einer *Spiegelung* an einer Spiegelebene oder *Drehung an einer zweizähligen Drehachse* jeweils *senkrecht* zu  $[20\bar{1}]$  konsistent (vgl. Abbildung 4.23).

Das Zwillingselement kann somit eine *Spiegelebene* oder eine *zweizählige Drehachse* sein. Da diese beiden Fälle bei der vorliegenden Raumgruppensymmetrie ( $P2/m$ ) der unverzwilligten Struktur ununterscheidbar sind, wurde das Zwillingselement als Spiegelebene definiert.

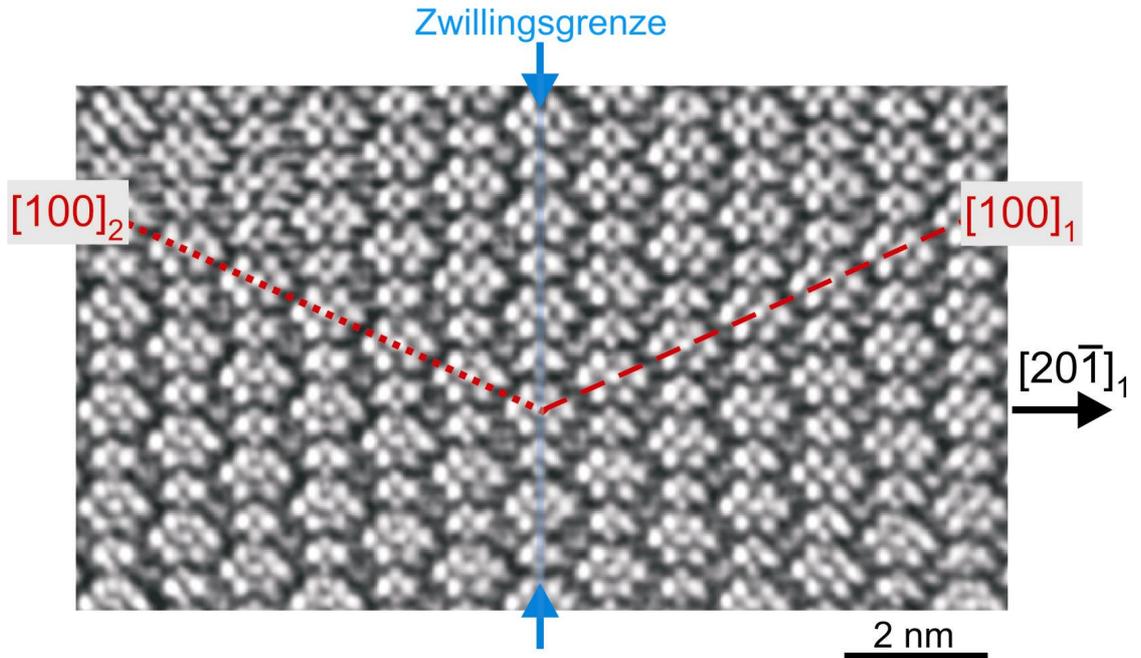


Abbildung 4.22: Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (Scherzer Defokus,  $\Delta f = -45$  nm, Zonenachsenorientierung:  $[010]_{1,2}$ ) eines verzwilligten Kristallbereichs von  $RbIn_3S_5$ . Die Zwillingsgrenze ist durch rote Pfeile gekennzeichnet. Die Orientierung  $[100]$  ist für das jeweilige Individuum (1 und 2) angegeben [79].

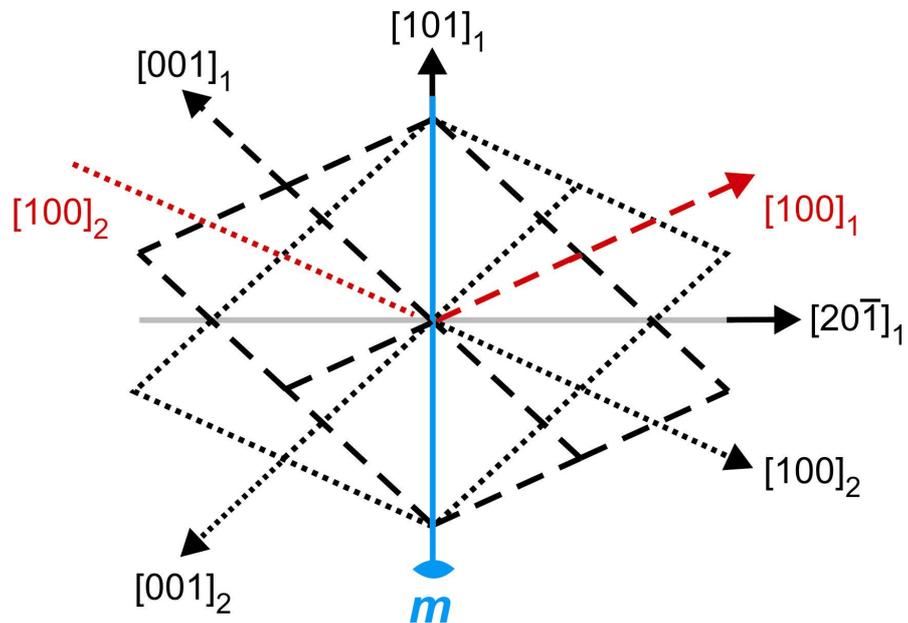


Abbildung 4.23: Orientierung des Zwillingselements im Zwillingsgitter des direkten Raumes<sup>7</sup> ( $RbIn_3S_5$ ). Bei der vorliegenden Raumgruppensymmetrie ( $P2/m$ ) der unverzwilligten Struktur kann zwischen Spiegelebene  $m$  und zweizähliger Drehachse 2 als Zwillingselement nicht unterschieden werden.

<sup>7</sup> Das Zwillingsgitter im direkten Raum ist eine physikalische Fiktion; im reziproken Raum ist es experimentell sichtbar. [Theo Hahn]

#### 4.4.2.3 Das Zwillingsselement im reziproken Raum

Mit der Kenntnis der Orientierung der Zwillingsgrenze im direkten Raum ergibt sich unmittelbar auch die Lage des Zwillingsselements im reziproken Raum, da  $[20\bar{1}]$  mit  $[\bar{1}01]^*$  übereinstimmt. Das Zwillingsselement verläuft somit senkrecht zu  $[\bar{1}01]^*$ . Dies führt in Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen infolge der nicht meroedrischen Verzwilligung zu dem beobachteten charakteristischen Muster der Reflexaufspaltung, mit einer signifikanten Aufspaltung der bei partieller Meroedrie superpositionierten Reflexe  $(hkl: h + l = 3n)_{1,2}$  und einer deutlichen Variation der reziproken Abstände zwischen den vollständig separierten Reflexen  $(hkl: h + l \neq 3n)_{1,2}$  der Individuen.

Die Lage des Zwillingsselements genau senkrecht zu  $[\bar{1}01]^*$  kann zusätzlich anhand von Simulationen des Beugungsbildes verifiziert werden. Hierzu wurde das für  $RbIn_3S_5$  berechnete Beugungsbild eines Idealkristalls entlang  $[010]^*$  genau *senkrecht* zu  $[\bar{1}01]^*$  gespiegelt und dem Original überlagert. Das Ergebnis dieser Operation ist in Abbildung 4.24a dargestellt. Der Vergleich mit experimentellen Daten, die unterschiedliche Kristallvolumina erfassen (Buerger-Präzessionsaufnahme, Feinbereichsbeugung (SAED) und Fouriertransformation einer hochaufgelösten elektronenmikroskopischen Aufnahme (FFT), Abbildung 4.25), zeigt jeweils eine sehr gute Übereinstimmung der Reflexmuster. Damit ist die exakte Orthogonalität des Zwillingsselements und  $[\bar{1}01]^*$  ( $[20\bar{1}]$ ) sowohl an großen (Präzessionsaufnahme) wie an kleinen (Fouriertransformierte) Kristallbereichen belegt.

Ein entsprechend simuliertes Beugungsbild unter Annahme einer Spiegelebene, die sowohl  $[010]^*$  als auch  $[102]^*$  enthält weicht deutlich von den experimentellen Werten ab (Abbildung 4.24b). Damit kann eine entsprechende Orientierung des Zwillingsselements entlang  $[102]^*$  ausgeschlossen werden.

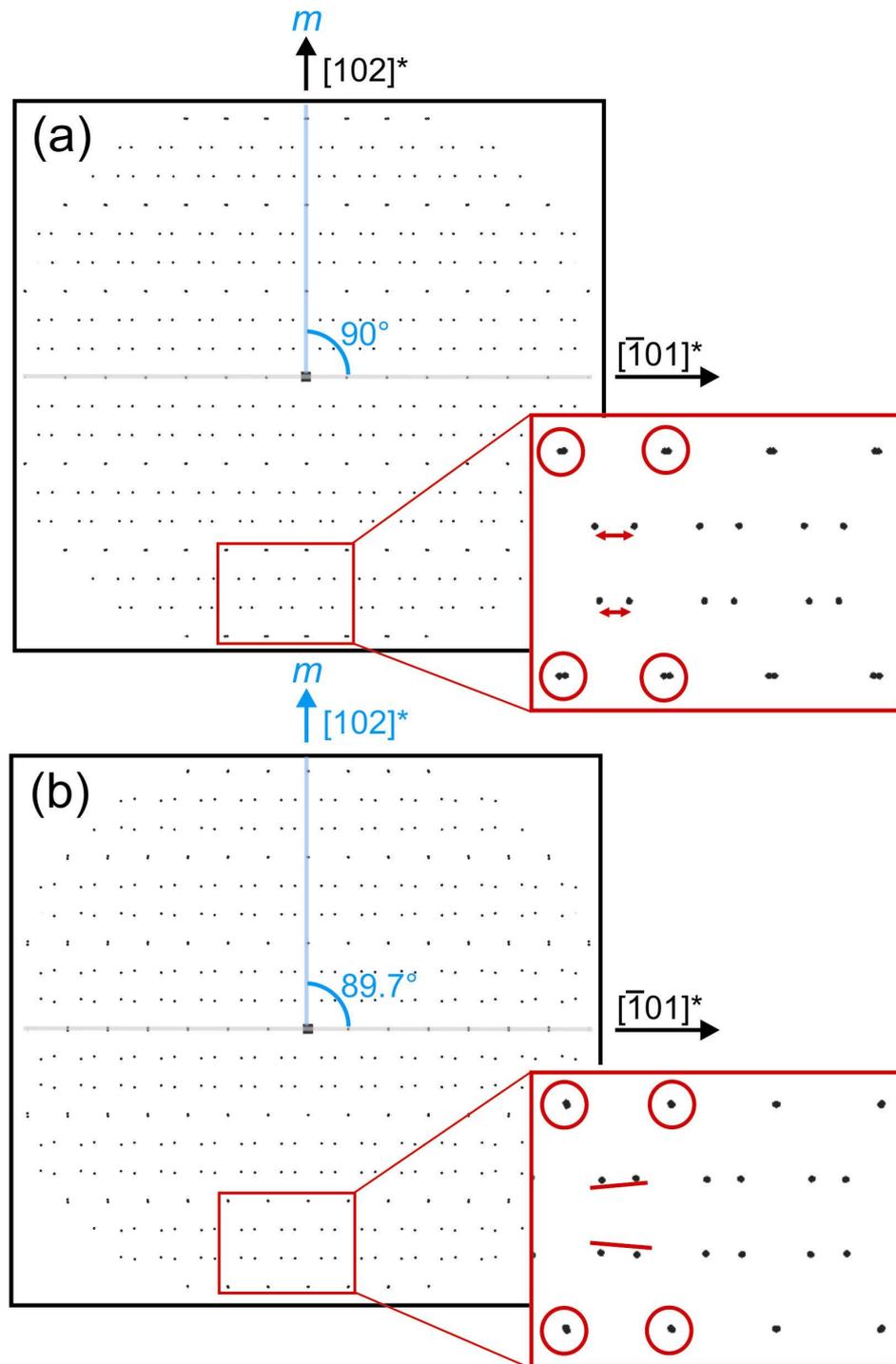


Abbildung 4.24: Simulierte Beugungsbilder verzwilligter  $RbIn_3S_5$ -Kristalle entlang  $[010]^*$  unter Annahme einer Spiegelebene senkrecht zu  $[\bar{1}01]^*$  ( $\angle([\bar{1}01]^*; m) = 90^\circ$ , (a)) und unter Annahme einer Spiegelebene welche  $[010]^*$  und  $[102]^*$  enthält ( $\angle([\bar{1}01]^*; m) = 89.7^\circ$ , (b)). Im ersten Fall wird eine horizontale Aufspaltung der Reflexe  $hkl: h + l = 3n$  und eine Variation der Abstände der Reflexe  $(hkl: h + l \neq 3n)_{1,2}$  (rote Pfeile) beobachtet. Dagegen tritt im zweiten Fall eine vertikale Aufspaltung der Reflexe  $hkl: h + l \neq 3n$  und eine gegenseitige Verkippung der Reflexpaare  $(hkl: h + l \neq 3n)_{1,2}$  auf.

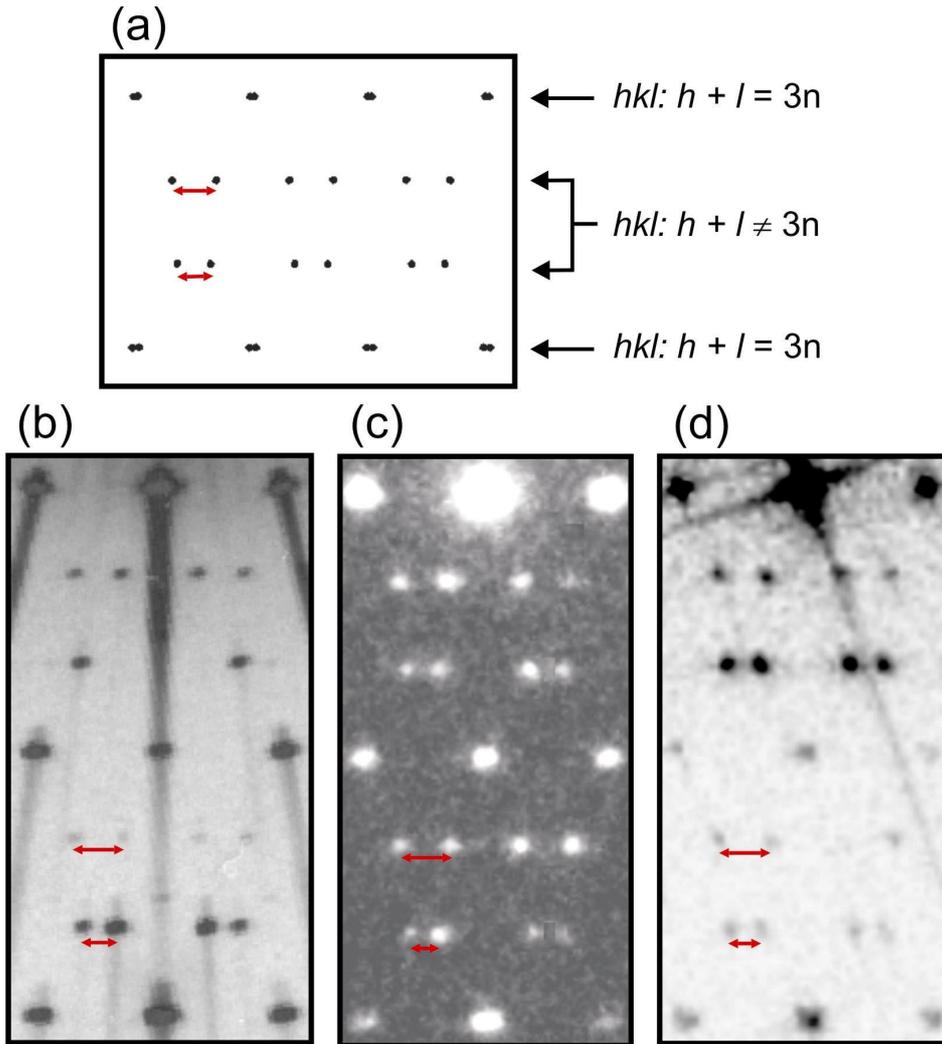


Abbildung 4.25: Ausschnitt aus einem simulierten Beugungsbild (a) eines verzwilligten  $RbIn_3S_5$ -Kristalls entlang  $[010]^*$  unter Annahme einer Spiegelebene senkrecht zu  $[\bar{1}01]^*$  ( $\angle([\bar{1}01]^*; m) = 90^\circ$ ) im Vergleich zu Experimenten, die unterschiedliche Kristallvolumina erfassen: (b) Buerger-Präzessions-Aufnahme der reziproken  $h0l$ -Ebene (Größenordnung des Untersuchten Volumens:  $V \approx 10^{15} \text{ nm}^3$ ), (c) Feinbereichsbeugungsbild (SAED) ( $V \approx 50000 \text{ nm}^3$ ), (d) Fouriertransformation eines Bereichs eines hochaufgelösten Elektronenbeugungsbildes ( $v \approx 700 \text{ nm}^3$ ). Die Variationen der Abstände zwischen den Reflexen  $(hkl: h + l \neq 3n)_1$  und  $(hkl: h + l \neq 3n)_2$  sind durch rote Pfeile gekennzeichnet. Die Aufnahmen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

#### 4.4.2.4 Gitter-Orientierungs-Klassifikation: Partielle Pseudomeroedrie

Die unzureichende Passgenauigkeit der reziproken Gitter der Zwillingsindividuen, d.h. die Abweichungen von der partiellen Meroedrie, sowohl im Falle von  $CsIn_3S_5$  als auch etwas ausgeprägter bei der isotypen Rubidiumverbindung, sind in der speziellen Metrik der jeweiligen Elementarzelle begründet.

So existiert keine niedrig indizierte Richtung *exakt senkrecht* zu  $[\bar{1}01]^*$  (vgl. Abbildung 4.26). Vielmehr ergibt sich eine signifikante Abweichung  $\alpha$  ( $\alpha = 90^\circ - A$ ) für den Winkels ( $A$ ) zwischen  $[\bar{1}01]^*$  und  $[102]^*$  von der Orthogonalität, die für  $CsIn_3S_5$   $0.1^\circ$  ( $A = 89.9^\circ$ ) und für  $RbIn_3S_5$   $0.3^\circ$  ( $A = 89.7^\circ$ ) beträgt. Als Konsequenz dieser Winkelabweichung von den für eine partiell meroedrische Verzwilligung geforderten  $90^\circ$ , spalten die bei partieller Meroedrie superpositionierten Reflexe ( $hkl: h + l = 3n$ )<sub>1,2</sub> zu hohen  $2\theta$ -Werten zunehmend auf und der Abstand zwischen den separierten Reflexen ( $hkl: h + l \neq 3n$ )<sub>1,2</sub> variiert entsprechend. Es resultiert das bereits mehrfach beschriebene charakteristische Reflexmuster (vgl. Abbildung 4.24a) mit einer nur schwach durchbrochenen *partiellen Pseudomeroedrie (reticular pseudo merohedry)*.

Das Auftreten einer partiell meroedrischen Verzwilligung kann auch aufgrund der vorliegenden Raumgruppensymmetrie  $P2/m$  der unverzwilligten Struktur nahezu ausgeschlossen werden. Dem monoklinen Bravais-System lassen sich Kristallklassen mit geringerer Symmetrie ( $2, m$ ; *Meroedrien*) und eine Kristallklasse mit höchster Symmetrie ( $2/m$ ; *Holoedrie*) zuordnen. Eine Verzwilligung mit exakter Überlagerung der reziproken Gitter ist in der Regel nur bei den Meroedrien  $2$  und  $m$  möglich, wobei hierbei das Zwillingselement Bestandteil der Holoedrie ist. Im Falle der Verbindungen  $RbIn_3S_5$  und  $CsIn_3S_5$  wird allerdings die Idealstruktur bereits in der Kristallklasse mit der Maximalsymmetrie ( $2/m$ ; Holoedrie) beschrieben. Das Zwillingselement kann demnach nicht Bestandteil der Holoedrie sein, folglich ist eine meroedrische Verzwilligung weitestgehend auszuschließen.

Die hier vorliegende systematische Verzwilligung kann für die Cäsiumverbindung, bei der die Abweichung von der partiellen Meroedrie nur minimal ist, als **partiell-pseudomeroedrisch** klassifiziert werden. Bei  $RbIn_3S_5$  tritt die Abweichung deutlicher in Erscheinung, so dass auch eine Klassifizierung als **nicht-meroedrisch** in Betracht kommt.

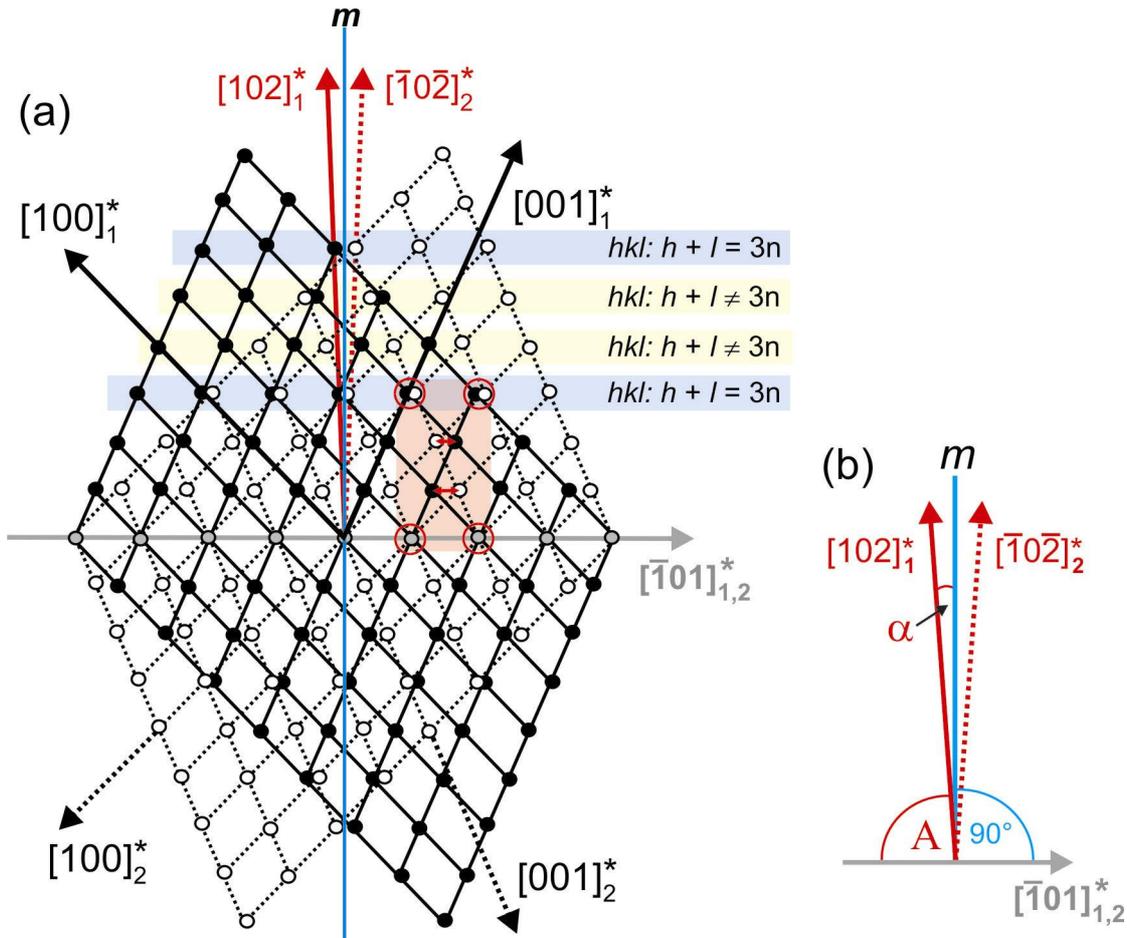


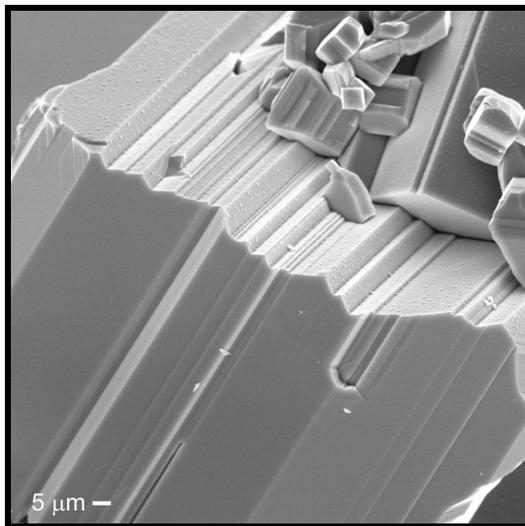
Abbildung 4.26: (a) Die sich durchdringenden reziproken Gitter der Zwillingselemente von  $MIn_3S_5$  ( $M = Rb, Cs$ ). Zur Verdeutlichung der Abweichungen von der partiellen Meroedrie ist in dieser Abbildung der monokline Winkel modifiziert worden, so dass die Nichtübereinstimmung bereits bei kleinen  $2\theta$ -Werten ersichtlich ist. Die Lage des Zwillingselements genau senkrecht zu  $[\bar{1}01]^*$  führt zu einer nur schwach durchbrochenen partiellen Pseudomeroedrie, da keine niedrig indizierte Richtung *genau senkrecht* zu  $[\bar{1}01]^*$  existiert. Die dadurch bedingte signifikante Aufspaltung der bei partieller Meroedrie superpositionierten Reflexe ( $hkl: h + l = 3n$ )<sub>1,2</sub> und die deutlichen Variationen der reziproken Abstände zwischen den vollständig separierten Reflexen ( $hkl: h + l \neq 3n$ )<sub>1,2</sub> der Individuen sind in dem rot hinterlegten Motiv durch rote Kreise bzw. rote Pfeile hervorgehoben. (b) Schematische Darstellung der diskutierten Winkel.

#### 4.4.2.5 Morphologische Klassifikation: Polysynthetische Verzwilligung

Bei lichtmikroskopischen Untersuchungen der Morphologie verzwilligter  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ - und  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ -Kristalle wird eine ausgeprägte Strukturierung der Oberfläche dieser Kristalle beobachtet (s. Abbildung 4.2 und Abbildung 4.8). Es sind parallele Streifen mit unregelmäßigen Abständen sichtbar.

Eine bessere Beurteilung und Analyse dieser Strukturierung ist anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen möglich. In Abbildung 4.27 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  und  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  dargestellt. Die Vergrößerung der Kristalloberfläche zeigt deutlich, dass der visuelle Eindruck einer Streifung der Oberfläche durch einen stufenförmigen Aufbau von „Schichten“ hervorgerufen wird.

(a)



(b)

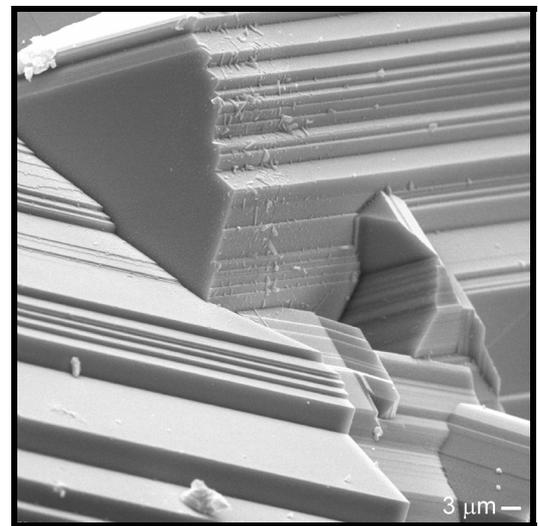


Abbildung 4.27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen typischer  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ - (a) und  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ -Kristalle (b). Auffällig ist der scheinbar schichtförmige Aufbau der Kristalle.

Es stellt sich nun die Frage, ob zwischen der systematischen Verzwilligung und der charakteristischen Morphologie der Kristalle ein Zusammenhang besteht. Das Auftreten von Schichten unterschiedlicher Dicke lässt eine polysynthetische Verzwilligung vermuten.

Bei einer polysynthetischen Verzwilligung sollte eine alternierende Abfolge von Zwillinglamellen unterschiedlicher Dicke zu beobachten sein. Sind die Zwillinglamellen ausreichend breit, so können sie einzeln durch Feinbereichsbeugungsexperimente analysiert werden. In Abbildung 4.28a sind entsprechende Feinbereichsbeugungsdiagramme verzwilligter Lamellen dargestellt.

Mit abnehmender mittlerer Lamellendicke sind derartige Untersuchungen (Feinbereichsbeugung) nicht mehr möglich. Eine Charakterisierung der polylamellaren Verzwilligung ist nur noch mit den eigentlichen hochauflösenden Methoden möglich [79]: eine hochaufgelöste Aufnahme eines Kristallbereichs der Verbindung  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  ist in Abbildung 4.28b dargestellt. Deutlich lassen sich

alternierende Zwillingslamellen der beiden möglichen Orientierungen erkennen. Die Lamellendicke variiert hierbei über einen weiten Bereich. In Abbildung 4.28c sind drei benachbarte Zwillingslamellen mit einem Abstand der Domänengrenze von nur 2.3 nm, dargestellt. Weitere eingehendere elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass dieser Wert noch halbiert werden kann. Dies führt zur geringsten Lamellendicke. Kristalle der Verbindung  $CsIn_3S_5$  zeigen entsprechend  $RbIn_3S_5$  alternierende Zwillingslamellen der beiden möglichen Orientierungen. Für  $RbIn_3S_5$  ist die Dichte der Zwillingsgrenzen allerdings deutlich größer als bei  $CsIn_3S_5$ . Die Verzwilligung beider Verbindungen kann somit als polysynthetisch klassifiziert werden. Die Stapelrichtung der Zwillingslamellen entspricht hierbei der Stapelrichtung (entlang  $[001]^*$ ) der schichtartig strukturierten Oberfläche makroskopischer Kristalle. Die anfängliche Vermutung, bezüglich eines möglichen Zusammenhangs zwischen systematischer Verzwilligung und Morphologie kann somit bestätigt werden. Die Dichte der Zwillingsgrenzen spiegelt sich allerdings nicht am äußeren Erscheinungsbild der Kristalle wieder. Die Dickenverteilung der „Schichten“ an den Oberflächen der Kristalle ist bei beiden Verbindungen vergleichbar. Aufgrund der geringeren Dichte der Zwillingslamellen bei  $CsIn_3S_5$  würde man auch eine entsprechend geringer strukturierte makroskopische Oberfläche erwarten. Dies konnte bei weiteren Untersuchungen allerdings nicht bestätigt werden.

Für eine akzentuierte Darstellung der Zwillingslamellen, z.B. für  $RbIn_3S_5$ , können bildverarbeitende Methoden angewendet werden. Im hier vorgestellten Verfahren wurde zunächst das Originalbild (HRTEM, Abbildung 4.29a) fouriertransformiert. Die Signale, welche jeweils nur einer Orientierung entsprechen, wurden anschließend in einem zweiten Schritt separiert (Abbildung 4.29b) und schließlich getrennt einer zweiten Fouriertransformation zugeführt, die von der Fouriertransformierten zum Bild führt. Die erhaltenen Bilder besitzen keine strukturelle aber eine geometrische Interpretierbarkeit. So ist deutlich zu erkennen, dass unterschiedlich dicke Zwillingslamellen beider Orientierungen alternierend innerhalb des Bildausschnittes abfolgen (Abbildung 4.29c/d).

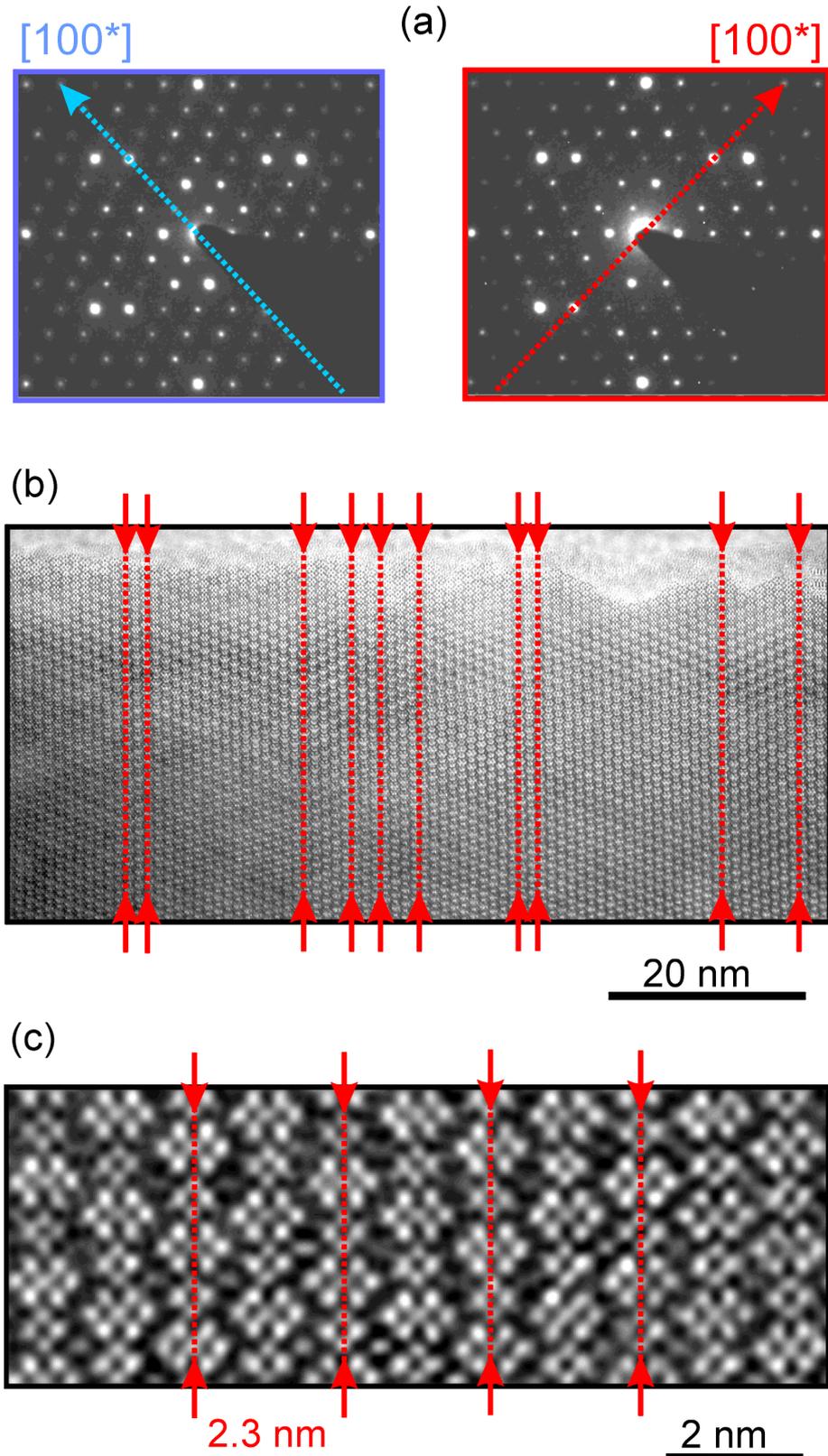


Abbildung 4.28: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an verzwilligten  $RbIn_3S_5$ -Kristallen: (a) Analyse der beiden möglichen Orientierungen der Zwillingslamellen durch Feinbereichsbeugung; (b/c) Hochaufgelöste Aufnahmen dünner Kristallbereiche. Die Domänengrenzen sind durch rote Pfeile gekennzeichnet (Zonenachsenorientierung  $[010]$ ) [79].

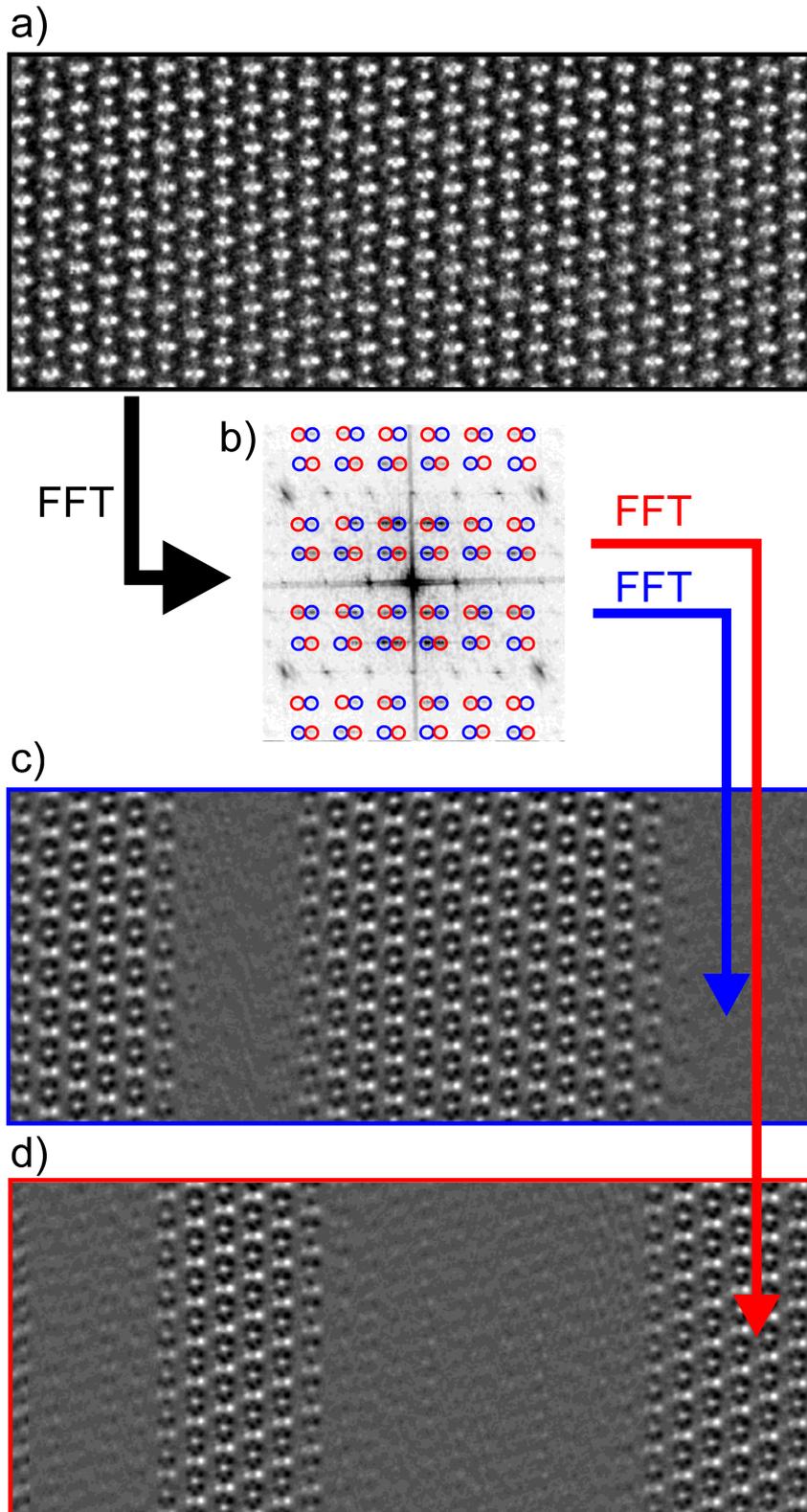


Abbildung 4.29: Bildbearbeitungsverfahren zur Visualisierung des polysynthetischen Charakters der Verzwilligung von  $RbIn_3S_5$ . (a) Originalbild (HRTEM, Zonenachsenorientierung [010]), (b) Fouriertransformation (FFT: Fast Fourier Transformation) eines Bereichs aus (a), (c) und (d): Fouriertransformationen auf Basis der jeweiligen Maske und Orientierung (rot bzw. blau) [79].

#### 4.4.3 Kristallstrukturanalyse – Teil II: Datensammlung, Strukturlösung und Verfeinerung

Mit den im vorhergehenden Kapitel gewonnenen Erkenntnissen bzgl. des Typs der jeweiligen Verzwilligung ( $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ : *nicht-meroedrisch*;  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ : *partiell-pseudomeroedrisch*) erklärt sich das Versagen der Kristallstrukturverfeinerung mit dem auf Grundlage der Matrix  $\mathbf{T}$  erzeugten HKLF5-formatierten Datensatzes. Die Matrix  $\mathbf{T}$  beschreibt die Verhältnisse einer *ideal partiell meroedrischen Verzwilligung*, die im Falle der beiden hier untersuchten Feststoffe nicht vorliegt.

Lediglich bei kleinen  $2\theta$ -Werten ist die geometrische Beziehung wie sie die Matrix  $\mathbf{T}$  beschreibt annähernd gegeben. Zunehmende Abweichungen bei Vergrößerung des  $2\theta$ -Winkels führen zu Fehlern in dem HKLF5-formatierten Datensatz und schließlich zu ungenügenden Gütefaktoren und zu einer hohen Restelektronendichte.

Auch der Versuch mit einer modifizierten Zwillingmatrix  $\mathbf{T}_m$ , die direkt aus den am Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer (IPDS) ermittelten Orientierungsmatrizen über die Beziehung

$$\mathbf{O}_2^{-1} \cdot \mathbf{O}_1 = \mathbf{T}_m$$

berechnet werden kann, scheitert. Die Zwillingmatrix  $\mathbf{T}_m$  beschreibt zwar die beobachteten Abweichungen, der auf Basis von  $\mathbf{T}_m$  erzeugte HKLF5-formatierte Datensatz berücksichtigt aber nicht Intensitätsabweichungen die durch nur teilweise überlagerte Reflexe zustande kommen, wie sie im Falle dieser Verzwilligung häufig auftreten. Die Folge sind die beobachteten Unstimmigkeiten bei der Strukturverfeinerung.

Ein weiteres Konzept zur Lösung von Zwillingproblemen, bei denen die Gitter der einzelnen Zwillingdomänen teilweise getrennt sind, bietet die STOE-Software [59]. Durch die bereits in Kapitel 4.4.1 beschriebene Separation der reziproken Gitter der Zwillingkomponenten resultiert je eine Orientierungsmatrix pro Individuum. Diese Matrizen können in einer nachfolgenden „simultanen Integration“ (TWIN, [70]) angewendet werden, wobei überlappende Reflexe automatisch detektiert und aus den Datensätzen entfernt werden. Nach der Integration erhält man pro Domäne je eine „konventionelle“ HKLF4-formatierte (SHELX) *hkl*-Datei. Auf diese Weise wurden auch die endgültigen Datensätze zur Strukturverfeinerung von  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  und  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  erstellt. Tatsächlich konnten die Restelektronendichten auf  $\sim 4 \text{ e}/\text{\AA}^3$  für  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  und  $\sim 5 \text{ e}/\text{\AA}^3$  für  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  gesenkt werden. Die verbleibende Restelektronendichte resultiert wahrscheinlich aus weiteren Kristallbaufehlern, die von Kienle in [79] beschrieben sind. Alle experimentellen Daten (Datensammlung, Strukturlösung und Verfeinerung) der Kristallstrukturuntersuchungen von  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  und  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  sind nachfolgend detailliert dargestellt.

#### 4.4.3.1 Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung an $RbIn_3S_5$

Ein geeigneter  $RbIn_3S_5$ -Kristall Der zu messende Kristall ( $0.4 \times 0.2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ ) wurde auf der Spitze einer Glaskapillare mit einem geeigneten Fett (Apiezon H) fixiert und mit dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer (IPDS) unter Verwendung monochromatisierter  $MoK\alpha$ -Strahlung mittels  $\varphi$ -Scans (277 Aufnahmen,  $\Delta\varphi = 1.3^\circ$ ) bis  $2\theta = 60.88^\circ$  vermessen. Bei einem Bildplattenabstand von 50 mm wurde jedes Bild 7 min belichtet. Die Messparameter wurden im Voraus anhand von Orientierungsmessungen ermittelt. Die Analyse der gemessenen Reflex-Positionen im reziproken Koordinatensystem mit dem Programm RECIPE [64] wies, neben einer unsystematischen Komponente, auf die bereits beschriebene systematische *nicht-meroedrische* Verzwilligung hin (vgl. Kapitel 4.4.2). Eine Trennung der reziproken Gitter war möglich und die Orientierungsmatrizen der Domänen konnten bestimmt werden [62, 63]. Bei der nachfolgenden „simultanen Integration“ [70] wurden alle überlappenden Reflexe automatisch detektiert und aus den Datensätzen entfernt. Das Verhältnis der mittleren Intensitäten der systematisch verzwilligten Individuen betrug etwa 1:1, die mittleren Intensitäten der dritten Komponente waren verschwindend gering. Die beiden Datensätze der Hauptindividuen wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Die Verfälschungen infolge von Absorptionseffekten wurden anhand einer über einen ausreichend großen Satz symmetrieäquivalenter Reflexe optimierten Flächenbeschreibung (X-SHAPE, [71]) numerisch korrigiert (X-RED, [72]). Eine Absorptionskorrektur ist aufgrund des polysynthetischen Charakters der Verzwilligung und der nur sehr „kleinen“ dritten Komponente zulässig. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte anhand der Lagen von 5200 Reflexen unter Festsetzung einer monoklinen Metrik.

Die Reflexsymmetrie und die Analyse der möglichen systematischen Auslöschungen deutet auf die Raumgruppen  $P2$  (chiral),  $P2/m$  (zentrisch) und  $Pm$  (azentrisch). Eine Strukturlösung unter Anwendung direkter Methoden ist in allen drei Raumgruppen möglich, wobei die besten Gütefaktoren für die Verfeinerung in der Raumgruppe  $P2/m$  resultieren. Das gefundene Strukturmodell wurde jeweils mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Die Reflexstatistik (N(Z)-Test,  $|E^2 - 1| = 0.989$ ) liefert einen weiteren eindeutigen Hinweis auf das Vorliegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2/m$ .

Es sei noch erwähnt, dass die serielle systematische Auslöschungsbedingung der  $2_1$  Schraubenachse ( $0k0: k \neq 2n; 2_1 \parallel b$ ) lediglich von einem Reflex ( $010$ ) durchbrochen wird. Da dieser auch Ursache eines Kristallbaufehlers sein könnte, ist der Ausschluss der Schraubenachse und damit der Raumgruppe  $P2_1/m$  zunächst nicht eindeutig. Ein von Kristallbaufehlern unabhängiger hinreichender Beweis zur Existenz von Reflexen  $0k0: k \neq 2n$  kann anhand der Analyse des Pulverdiffraktogramms (vgl. Abbildung 4.30) erbracht werden. Tatsächlich treten in diesen entsprechende Reflexe auf und somit können Schraubenachsen  $2_1 \parallel b$  und damit auch die Raumgruppen  $P2_1$  und  $P2_1/m$  aufgrund dieser Auslöschungsdurchbrecher ausgeschlossen

werden.

Auffällig ist die mit  $\rho_{\min} = -3.092 \text{ e}/\text{\AA}^3$  und  $\rho_{\max} = 5.085 \text{ e}/\text{\AA}^3$  relativ hohe Restelektronendichte, die wahrscheinlich zum einen aus dem unvollständigen Datensatz herrührt - eine große Anzahl der überlappenden Reflexe der Zwillingsindividuen wurden bei der simultanen Integration gelöscht - und zum anderen in weiteren Kristallbaufehlern begründet ist; z.B. werden bei hochauflösenden transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen Verschiebungen einzelner Domäne beobachtet.

Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 4.7 wiedergegeben. Die Lage- und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.8 und Tabelle 4.9 aufgeführt.

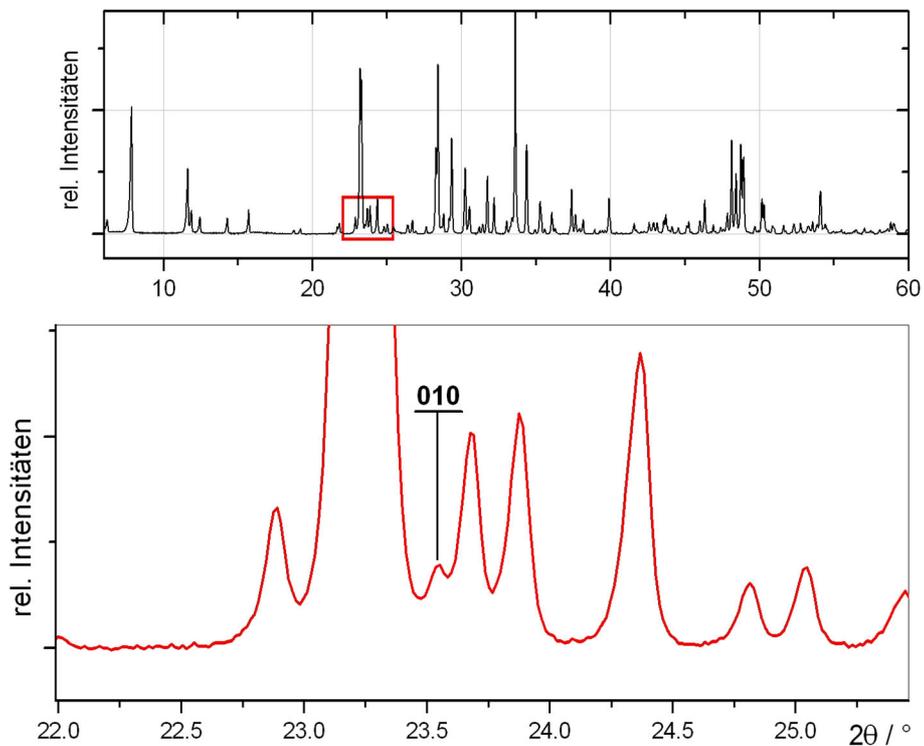


Abbildung 4.30: Gemessenes (Siemens D5000) Pulverdiffraktogramm von  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  (oben). Der mit einem roten Rahmen gekennzeichnete Bereich ist vergrößert dargestellt (unten) und der Reflex  $010$  gekennzeichnet. Damit ist die serielle Auslöschungsbedingung ( $0k0$ :  $k \neq 2n$ ;  $2_1 \parallel b$ ) der  $2_1$  Schraubenachse durchbrochen und entsprechende Raumgruppen können ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.7: Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung von  $RbIn_3S_5$  (Raumtemperatur).

Summenformel, Pearson Symbol	<b>RbIn<sub>3</sub>S<sub>5</sub></b> , <i>mP27</i>
Molare Masse	$M = 590.23$ g/mol
Temperatur	$T = 293(2)$ K
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073$ Å
Farbe	rot
Kristallgröße	0.5 mm × 0.4 mm × 0.2 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2/m</i> (Nr. 10)
Gitterkonstanten	$a = 12.372(2)$ Å $b = 3.7700(2)$ Å $c = 15.376(2)$ Å $\beta = 112.46(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 662.8(2)$ Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 3$
Berechnete Dichte	$\rho = 4.436$ Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$\mu = 14.326$ mm <sup>-1</sup>
Messgerät	STOE IPDS I
$\varphi$ - Modus, Detektorabstand	Oszillation, $d = 50$ mm
Belichtungszeit/Aufnahme	$t = 7$ min
Messbereich ( $\varphi$ ), $\varphi$ - Inkrement	$0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ , $1.3^\circ$
Messbereich ( $\theta$ )	$\theta_{\min} = 2.74^\circ$ bis $\theta_{\max} = 30.44^\circ$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$ , $-5 \leq k \leq 5$ , $-21 \leq l \leq 21$
Anzahl der gemessenen Reflexe	5787
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1646
Anzahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1268
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0.1031$
Vollständigkeit bis $\theta = 30.44^\circ$	71.4 %
Absorptionskorrektur	numerisch [72, 71]
Transmission	$T_{\min} = 0.0960$ , $T_{\max} = 0.1971$
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Programm	SHELX-97/2
Daten / Restraints / Parameter	1646 / 0 / 89
GooF an $F^2$	1.006
$F(000)$	792
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0662$ , $wR_2 = 0.1872$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0834$ , $wR_2 = 0.2021$
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon = 0.002(1)$
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -3.092$ e/Å <sup>3</sup> , $\rho_{\max} = 5.085$ e/Å <sup>3</sup>

Tabelle 4.8: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{\AA}^2$ ) und Besetzungsfaktoren von  $RbIn_3S_5$  (Raumtemperatur).

Atom	Wyck.	x	y	z	sof	$U_{eq}$
In1	2n	0.1754(1)	½	0.16538(7)	1	0.0134(4)
In2	1h	½	½	½	1	0.0140(4)
In3	2m	0.4802(1)	0	0.28568(9)	1	0.0204(4)
In4	2n	0.77494(9)	½	0.27190(7)	0.963(7)	0.0151(4)
In5	2m	0.8817(1)	0	0.07211(9)	1	0.0173(3)
S1	2m	0.2693(5)	0	0.1016(4)	1	0.0131(9)
S2	2n	0.5586(4)	½	0.2125(3)	1	0.0159(8)
S3	2m	1.0676(5)	0	0.2183(5)	1	0.019(1)
S4	2m	0.6171(5)	0	0.4572(4)	1	0.018(1)
S5	2n	0.7679(4)	½	0.1087(3)	1	0.0166(9)
S6	2m	0.8730(4)	0	0.3695(3)	1	0.0184(8)
S7	2n	0.3567(4)	½	0.3212(3)	1	0.0133(7)
S8	1b	0	½	0	1	0.026(2)
Rb1	1d	½	0	0	0.91(2)	0.045(1)
Rb2	2n	0.1362(2)	½	0.4273(2)	0.86(1)	0.0368(9)

Tabelle 4.9: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $RbIn_3S_5$  (Raumtemperatur).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
In1	0.0128(6)	0.0121(7)	0.0127(9)	0	0.0020(5)	0
In2	0.0193(9)	0.0131(8)	0.0105(9)	0	0.0067(7)	0
In3	0.0333(7)	0.0119(6)	0.0245(7)	0	0.0204(5)	0
In4	0.0175(6)	0.0119(6)	0.0151(6)	0	0.0054(4)	0
In5	0.0213(6)	0.0134(6)	0.0190(6)	0	0.0095(4)	0
S1	0.018(2)	0.011(2)	0.011(2)	0	0.006(1)	0
S2	0.021(2)	0.014(2)	0.014(2)	0	0.010(2)	0
S3	0.020(2)	0.015(2)	0.027(3)	0	0.013(2)	0
S4	0.019(2)	0.015(2)	0.023(3)	0	0.011(2)	0
S5	0.021(2)	0.016(2)	0.014(2)	0	0.008(2)	0
S6	0.020(2)	0.016(2)	0.019(2)	0	0.007(2)	0
S7	0.012(1)	0.017(2)	0.011(2)	0	0.005(1)	0
S8	0.018(3)	0.027(3)	0.018(3)	0	-0.008(2)	0
Rb1	0.041(2)	0.059(3)	0.028(2)	0	0.006(2)	0
Rb2	0.022(1)	0.054(2)	0.032(2)	0	0.0079(9)	0

#### 4.4.3.2 Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung an $CsIn_3S_5$

Ein nach polarisationsmikroskopischen Untersuchungen geeigneter Kristall der Verbindung  $CsIn_3S_5$  wurde auf der Spitze einer Glaskapillare mit Apiezon befestigt und mit dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer (IPDS) unter Verwendung monochromatisierter  $MoK\alpha$ -Strahlung mittels 277 Schwenkaufnahmen ( $\Delta\varphi = 1.3^\circ$ ) bis  $2\theta = 30.38^\circ$  vermessen. Bei einem Detektorabstand von 50 mm wurde jedes Bild 4 min belichtet. Die Messparameter wurden im Voraus anhand von Orientierungsmessungen ermittelt.

Die Analyse der gemessenen Reflex-Positionen im reziproken Raum (RECIPE, [64]) wies systematische *partiell-pseudomeroedrische* Verzwilligung hin (vgl. Kapitel 4.4.2). Eine dritte unsystematische Komponente wurde nicht beobachtet.

Nach der Trennung der reziproken Gitter wurden die Orientierungsmatrizen der beiden Zwillingsindividuen und die Reflexprofile [62, 63] bestimmt. Bei der nachfolgenden „simultanen Integration“ (TWIN, [70]) der Reflexe der jeweiligen Zwillingsdomäne wurden alle überlappenden Reflexe automatisch detektiert und aus den Datensätzen entfernt. Das Verhältnis der mittleren Intensitäten der Zwillingsindividuen betrug etwa 60:1. Die Intensitäten des Hauptindividuums wurden für Lorenz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Die Verfälschungen infolge von Absorptionseffekten wurden anhand einer über einen ausreichend großen Satz symmetrieäquivalenter Reflexe optimierten Flächenbeschreibung (X-SHAPE, [71]) numerisch korrigiert (X-RED, [72]). Eine Absorptionskorrektur ist aufgrund des nur sehr „kleinen“ zweiten Individuums zulässig. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte anhand der Lage von 7127 Reflexen unter Festsetzung einer monoklinen Zelle.

Die Reflexsymmetrie und die Analyse der möglichen systematischen Auslöschungen deutet auf die Raumgruppen  $P2$  (chiral),  $P2/m$  (zentrisch) und  $Pm$  (azentrisch), sowie  $P2_1$  und  $P2_1/m$ . Die serielle systematische Auslöschungsbedingung der  $2_1$  Schraubenachse ( $0k0: k \neq 2n; 2_1 \parallel b$ ) wird durch keinen der gemessenen Reflexe durchbrochen, d.h. die Raumgruppen  $P2_1$  und  $P2_1/m$  können anhand der Auslöschungsbedingungen nicht ausgeschlossen werden. Eine Strukturlösung war allerdings in den beiden zuletzt genannten Raumgruppen nicht möglich. Einen weiteren Hinweis für die Unrichtigkeit der translationshaltigen Raumgruppen liefert das Pulverdiffraktogramm. Der Reflex  $010$  kann hier eindeutig nachgewiesen werden (vgl.  $RbIn_3S_5$ , s. Abbildung 4.31). Dieser durchbricht die Reflexbedingung der  $2_1$  Schraubenachsen, die Raumgruppen  $P2_1$  und  $P2_1/m$  können somit ausgeschlossen werden. Somit verbleiben als mögliche Raumgruppen  $P2$ ,  $Pm$  und  $P2/m$ . In allen drei Raumgruppen ist eine Strukturlösung unter Anwendung direkter Methoden möglich, wobei die Verfeinerung in  $P2/m$  die besten Gütefaktoren liefert. Das gefundene Strukturmodell wurde jeweils mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Das Vorliegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe kann anhand der Reflexstatistik (N(Z)-Test,  $|E^2-1|$ )

= 1.012) eindeutig nachgewiesen werden. Auch hier wird, wie bei der Verbindung  $RbIn_3S_5$ , eine relativ hohe Restelektronendichte ( $\rho_{\min} = -3.619 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ,  $\rho_{\max} = 5.223 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) beobachtet, die wahrscheinlich in dem unvollständigen Datensatz und weiterer Kristallbaufehler begründet ist.

Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 4.10 wiedergegeben. Die Lage- und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.11 und Tabelle 4.12 zusammengestellt.

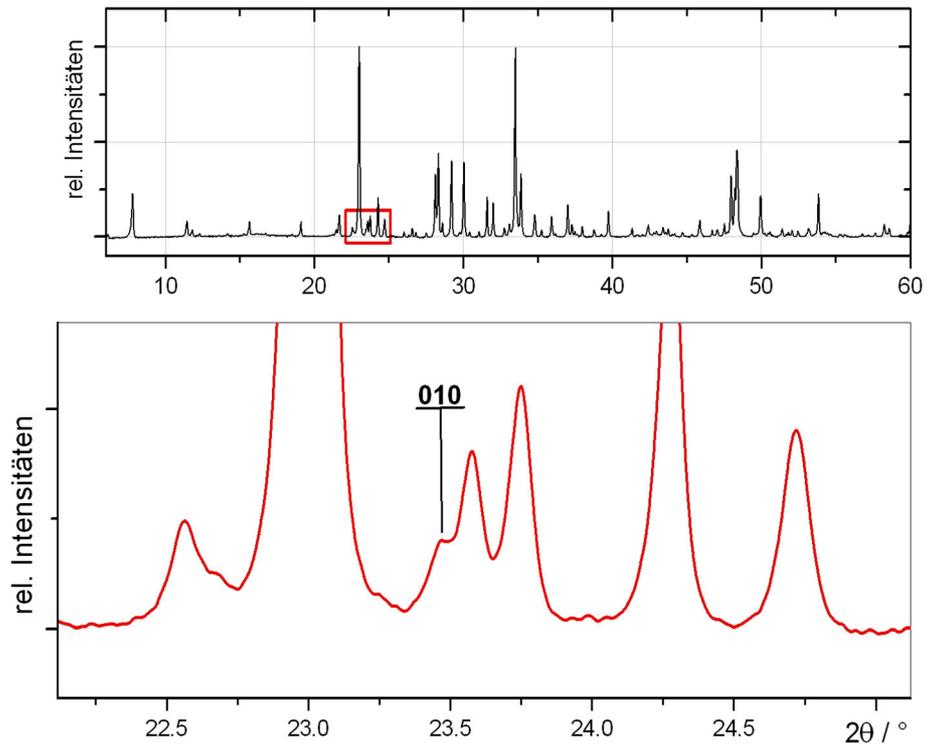


Abbildung 4.31: Gemessenes (Siemens D5000) Pulverdiffraktogramm von  $CsIn_3S_5$  (oben). Der mit einem roten Rahmen gekennzeichnete Bereich ist vergrößert dargestellt (unten) und der Reflex  $010$  gekennzeichnet. Damit ist die serielle Auslöschungsbedingung ( $0k0$ :  $k \neq 2n$ ;  $2_1 \parallel b$ ) der  $2_1$  Schraubenachse durchbrochen und entsprechende Raumgruppen können ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.10: Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung von  $CsIn_3S_5$  (Raumtemperatur).

Summenformel, Pearson Symbol	<b><math>CsIn_3S_5</math>, mP27</b>
Molare Masse	$M = 637.67$ g/mol
Temperatur	$T = 293(2)$ K
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073$ Å
Farbe	rot
Kristallgröße	0.6 mm × 0.5 mm × 0.2 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2/m$ (Nr. 10)
Gitterkonstanten	$a = 12.465(1)$ Å $b = 3.7909(2)$ Å $c = 15.502(1)$ Å $\beta = 111.991(9)^\circ$
Zellvolumen	$V = 679.21(9)$ Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 3$
Berechnete Dichte	$\rho = 4.677$ Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$\mu = 12.601$ mm <sup>-1</sup>
Messgerät	STOE IPDS I
$\varphi$ - Modus, Detektorabstand	Oszillation, $d = 50$ mm
Belichtungszeit/Aufnahme	$t = 4$ min
Messbereich ( $\varphi$ ), $\varphi$ - Inkrement	$0^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ , $1.3^\circ$
Messbereich ( $\theta$ )	$\theta_{\min} = 2.72^\circ$ bis $\theta_{\max} = 30.38^\circ$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$ , $-5 \leq k \leq 5$ , $-21 \leq l \leq 21$
Anzahl der gemessenen Reflexe	5978
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1675
Anzahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1389
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0.0370$
Vollständigkeit bis $\theta = 30.44^\circ$	71.3 %
Absorptionskorrektur	numerisch [72, 71]
Transmission	$T_{\min} = 0.1573$ , $T_{\max} = 0.2352$
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Programm	SHELX-97/2
Daten / Restraints / Parameter	1675 / 0 / 88
GooF an $F^2$	1.037
$F(000)$	846
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0397$ , $wR_2 = 0.1023$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0497$ , $wR_2 = 0.1075$
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon = 0.0062(8)$
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -3.619$ e/Å <sup>3</sup> , $\rho_{\max} = 5.223$ e/Å <sup>3</sup>

Tabelle 4.11: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{Å}^2$ ) und Besetzungsfaktoren von  $CsIn_3S_5$  (Raumtemperatur).

Atom	Wyck.	x	y	z	sof	$U_{eq}$
In1	2n	0.17489(6)	½	0.16423(4)	1	0.0107(2)
In2	1h	½	½	½	1	0.0119(3)
In3	2m	0.47699(7)	0	0.28587(5)	1	0.0158(2)
In4	2n	0.77066(6)	½	0.26912(4)	1	0.0128(2)
In5	2m	0.88270(6)	0	0.07143(5)	1	0.0140(2)
S1	2m	0.2682(3)	0	0.1017(2)	1	0.0114(5)
S2	2n	0.5565(2)	½	0.2140(2)	1	0.0116(5)
S3	2m	1.0656(3)	0	0.2145(2)	1	0.0117(6)
S4	2m	0.6124(3)	0	0.4550(2)	1	0.0106(5)
S5	2n	0.7702(2)	½	0.1084(2)	1	0.0127(5)
S6	2m	0.8658(2)	0	0.3651 (2)	1	0.0137(5)
S7	2n	0.3533(2)	½	0.3204(2)	1	0.0106(5)
S8	1b	0	½	0	1	0.0189(9)
Cs1	1d	½	0	0	0.961(6)	0.0243(4)
Cs2	2n	0.13399(7)	½	0.42725(6)	0.897(4)	0.0281(3)

Tabelle 4.12: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{Å}^2$  von  $CsIn_3S_5$  (Raumtemperatur).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
In1	0.0101(4)	0.0098(5)	0.0095(4)	0	0.0008(4)	0
In2	0.0167(6)	0.0099(6)	0.0096(5)	0	0.0055(5)	0
In3	0.0264(4)	0.0081(3)	0.0189(4)	0	0.0152(3)	0
In4	0.0151(3)	0.0093(3)	0.0127(3)	0	0.0035(2)	0
In5	0.0165(3)	0.0109(3)	0.0146(3)	0	0.0057(3)	0
S1	0.016(1)	0.008(1)	0.013(1)	0	0.008(1)	0
S2	0.013 (1)	0.012(1)	0.012(1)	0	0.0072(9)	0
S3	0.014(1)	0.010(1)	0.014(1)	0	0.007(1)	0
S4	0.01 (1)	0.009(1)	0.012(1)	0	0.004(1)	0
S5	0.015(1)	0.014(1)	0.011(1)	0	0.0067(9)	0
S6	0.016(1)	0.009(1)	0.013(1)	0	0.002(1)	0
S7	0.0101(9)	0.012(1)	0.0069(9)	0	–0.0006(9)	0
S8	0.015(2)	0.020(2)	0.012(2)	0	–0.006(1)	0
Cs1	0.0235(6)	0.0273(6)	0.0189(5)	0	0.0042(4)	0
Cs2	0.0183(4)	0.0423(6)	0.0217(4)	0	0.0054(3)	0

#### 4.4.4 Verifikation der Strukturmodelle von $MIn_3S_5$ ( $M = Rb, Cs$ )

##### 4.4.4.1 Simulation von Pulverdiffraktogrammen

Zur Verifikation der Strukturmodelle bietet sich zunächst ein Vergleich der auf Basis von Einkristallstrukturdaten berechneten mit entsprechenden gemessenen Pulverdiffraktogrammen an. Hierbei können schnell erste Aussagen zur Richtigkeit der erhaltenen Modelle getroffen werden. Bereits in Kapitel 4.4.1 (Abbildung 4.14) ist dem auf Grundlage eines ersten Strukturmodells berechnetem Pulverdiffraktogramm von  $CsIn_3S_5$  das gemessene PD gegenübergestellt und eine gute Übereinstimmung festgestellt worden.

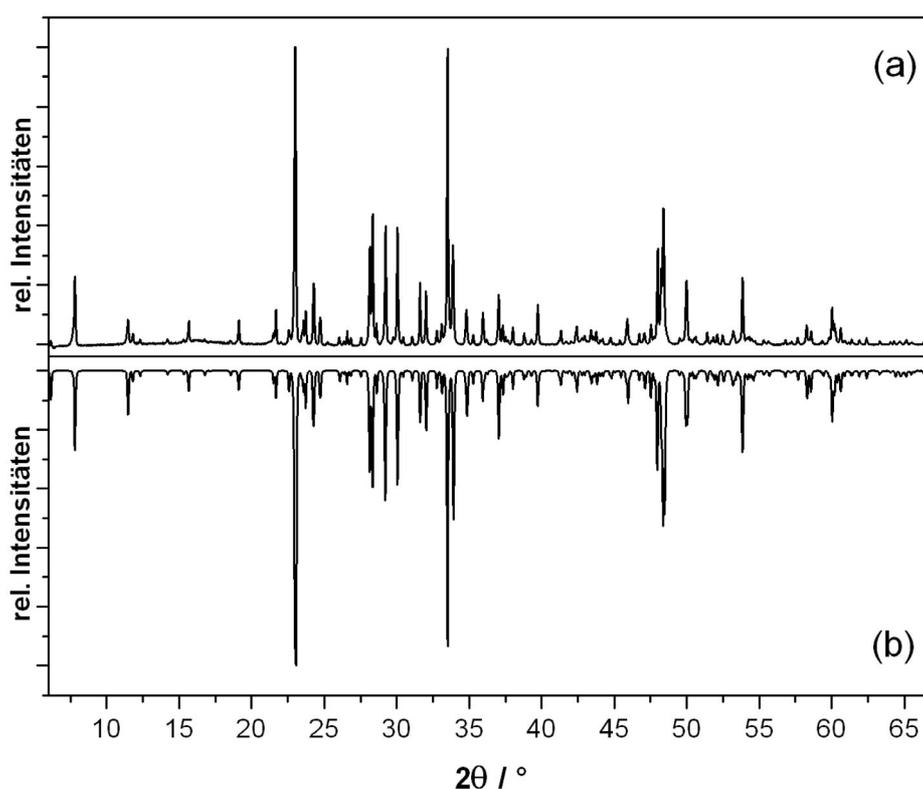


Abbildung 4.32: Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $CsIn_3S_5$  (a) mit einem auf Basis von Einkristallstrukturdaten (Kapitel 4.4.3.2) berechneten Pulverdiffraktogramm. Einige intensitätsschwache Fremdreflexe im gemessenen PD können der Verbindung  $CsInS_2$  zugeordnet werden.

Der Vergleich des gemessenen mit dem auf Basis der verfeinerten Strukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $CsIn_3S_5$  ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Gegenüber dem auf Basis des ersten Strukturmodells berechneten Pulverdiffraktogramm sind nur marginale Unterschiede bezüglich der Reflexintensitäten zu beobachten. Entsprechend kann hier eine gute Übereinstimmung der Diffraktogramme festgestellt werden, die für die Richtigkeit des Strukturmodells sprechen. Wenige intensitätsschwache Fremdreflexe im gemessenen PD können der Verbindung  $CsInS_2$  zugeordnet werden.

Im Falle der Verbindung  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  wird ähnliches beobachtet. Auch hier ist die Übereinstimmung von gemessenem und berechnetem Diffraktogramm gut. Wenige intensitätsschwache Fremdreﬂexe können der Verbindung  $\text{RbInS}_2$  zugeordnet werden.

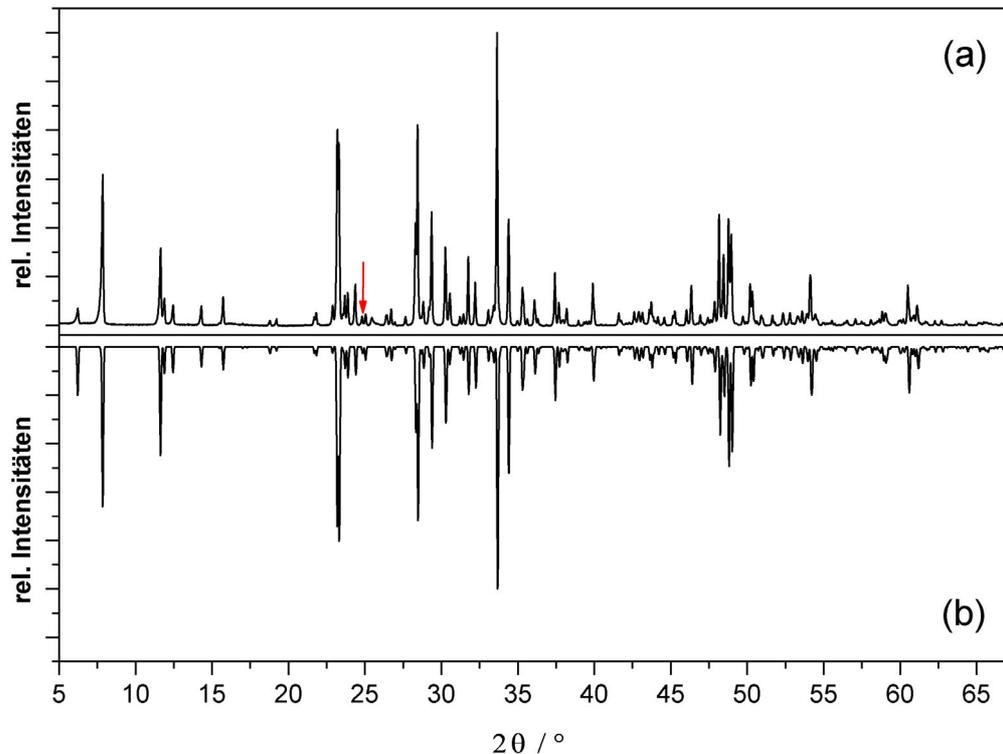


Abbildung 4.33: Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  (a) mit einem auf Basis von Einkristallstrukturdaten (Kapitel 4.4.3.1) berechneten Pulverdiffraktogramm. Wenige intensitätsschwache Fremdreﬂexe im gemessenen PD können der Verbindung  $\text{RbInS}_2$  zugeordnet werden, wobei der Intensitätsstärkste durch einen roten Pfeil gekennzeichnet ist.

#### 4.4.4.2 Simulation hochaufgelöster TEM-Aufnahmen

Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung des Strukturmodells bietet die Hochaufgelöste Elektronenmikroskopie (HRTEM). In Abbildung 4.34 (links) ist eine hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme der Verbindung  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  in der Zonenachsenorientierung (ZAO)  $[010]$  dargestellt. Diese Aufnahme besitzt eine unmittelbare strukturelle Interpretierbarkeit, da sie in der Nähe des Scherzerschen Defokus aufgenommen wurde, bei welchem die dunklen Punktkontraste mit dem projizierten Kristallpotential korreliert sind. Der Vergleich mit einer Strukturprojektion von  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  (Abbildung 4.34, rechts) entlang  $[010]$  zeigt eine gute Übereinstimmung. Die roten Pfeilmarkierungen weisen auf Kontraste die eindeutig den Rubidiumatomen zugeordnet werden können. Entsprechend korrelieren die mit den roten Ellipsen umgrenzten Kontraste mit den in der Strukturprojektion gekennzeichneten Indium- und Schwefelatomen.

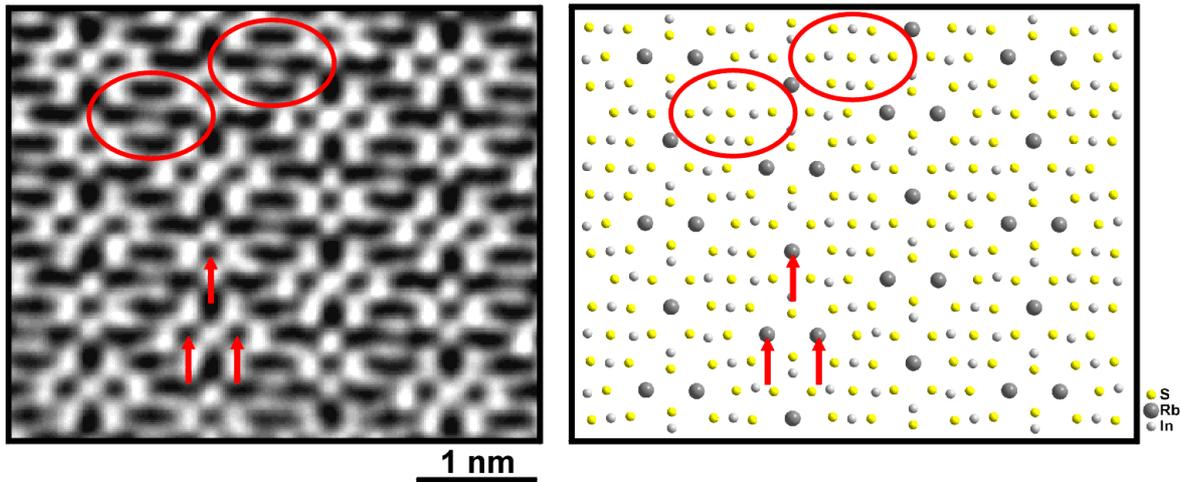
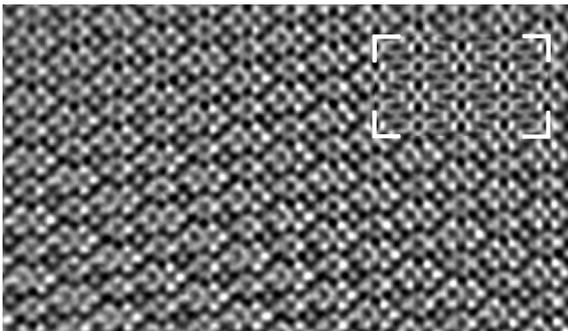
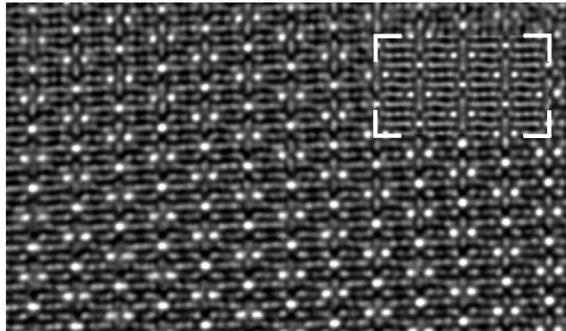


Abbildung 4.34: Hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme der Verbindung  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  in der Nähe des Scherzer Defokus (ZAO  $[010]$ ,  $\Delta f = -40 \text{ nm}$ , links) im Vergleich mit einer Strukturprojektion entlang  $[010]$ . Für die Erläuterungen der Markierungen siehe Text [79].

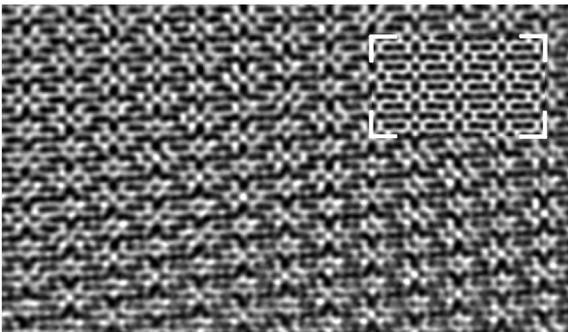
$\Delta f = -30 \text{ nm}$



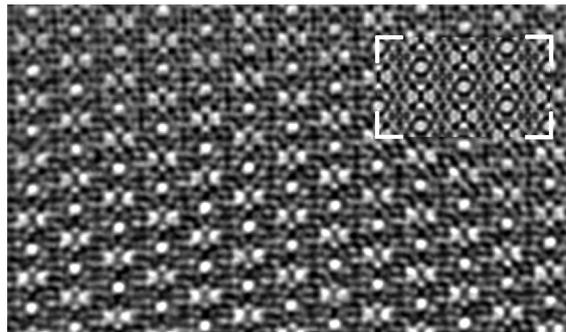
$\Delta f = -75 \text{ nm}$



$\Delta f = -45 \text{ nm}$



$\Delta f = -95 \text{ nm}$



2 nm

Abbildung 4.35: Serie von hochaufgelösten elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Verbindung  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  mit variablem Defokus  $\Delta f$  (ZAO:  $[010]$ , Probendicke:  $3.8 \text{ nm}$ ). Die entsprechenden Simulationen sind jeweils in der rechten oberen Ecke eingefügt (weiße Rahmen) [79].

In Abhängigkeit von der Defokussierung ergeben sich unterschiedlichste Kontraste, so dass die hochaufgelösten Aufnahmen im Allgemeinen nicht direkt, sondern indirekt mittels Simulationen interpretiert werden.

In Abbildung 4.35 sind hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahmen für unterschiedliche Defokuswerte  $\Delta f$  zusammen mit entsprechenden Simulationen (weißer Rahmen, berechnet für die jeweiligen  $\Delta f$ 's) dargestellt. Die gute Übereinstimmung wird auch, neben der hier dargestellten ZAO [010], bei allen weiteren untersuchten Orientierungen ([001], [101] und [100]) beobachtet. Die Röntgenstruktur kann damit als korrekt betrachtet werden.

#### 4.4.4.3 Gitterenergetische Rechnungen nach dem MAPLE-Konzept

Die Kristallstrukturen von  $RbIn_3S_5$  und  $CsIn_3S_5$  wurden anhand von gitterenergetischen Berechnungen nach dem MAPLE-Konzept überprüft [[81], [82], [83]. Anhand des MAPLE-Wertes kann man Rückschlüsse auf die Güte einer Strukturbestimmung ziehen. Dies ist durch Vergleich der Summe der MAPLE-Werte der binären Verbindungen mit dem MAPLE-Wert der polynären Verbindung möglich. Wird eine Abweichung merklich größer als 1% gefunden, ist ein Fehler des Strukturmodells wahrscheinlich.

Tabelle 4.13: MAPLE-Werte /kcal mol<sup>-1</sup> von  $RbIn_3S_5$  im Vergleich mit  $\beta$ - $In_2S_3$ - [84] und  $Rb_2S$ - [85] Daten.

Atom	<i>n</i>	<i>binär</i>	<i>ternär</i>	<i>n</i> × <i>binär</i>	<i>n</i> × <i>ternär</i>	<i>n</i> × $\Delta$
In1	2/3	868.87 <sup>a)</sup>	822.2984	579.25	548.20	-31.05
In2	1/3	868.87 <sup>a)</sup>	874.6382	289.62	291.55	1.93
In3	2/3	868.87 <sup>a)</sup>	861.5428	579.25	574.36	-4.89
In4	2/3	903.07 <sup>b)</sup>	901.125	602.05	600.75	-1.3
In5	2/3	868.87 <sup>a)</sup>	789.5167	579.25	526.34	-52.91
S1	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	455.0898	296.42	303.39	6.97
S2	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	435.5379	296.42	290.36	-6.06
S3	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	454.7367	296.42	303.18	6.76
S4	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	423.5933	296.42	282.40	-14.02
S5	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	455.0885	296.42	303.39	6.97
S6	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	366.0579	296.42	244.04	-52.38
S7	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	472.4887	296.42	314.99	18.57
S8	1/3	444.63 <sup>c)</sup>	598.0713	148.21	199.36	51.15
Rb1	1/3	88.28 <sup>d)</sup>	126.9026	29.43	42.30	12.87
Rb2	2/3	88.28 <sup>d)</sup>	136.4777	58.85	90.99	32.14
				$\Sigma = 4940.80$	$\Sigma = 4915.57$	$\Sigma = -25.23$
						$\rightarrow 0.51 \%$

<sup>a)</sup> aus  $In_2S_3$  (CN 6); <sup>b)</sup> aus  $In_2S_3$  (CN 4); <sup>c)</sup> aus  $In_2S_3$  (Mittelwert) <sup>d)</sup> aus  $Rb_2S$

Die Ergebnisse der Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie und die Abweichung von der Summe der binären Komponenten sind in Tabelle 4.13 und Tabelle 4.14 für  $RbIn_3S_5$  bzw.

$CsIn_3S_5$  zusammengefasst. Die Abweichung ist mit 0.51% ( $RbIn_3S_5$ ) und 0.54% ( $CsIn_3S_5$ ) für beide Verbindungen gering. Dies ist ein weiterer Beleg für die Plausibilität der Strukturbestimmung.

Tabelle 4.14: MAPLE-Werte  $/kcal\ mol^{-1}$  von  $RbIn_3S_5$  im Vergleich mit  $\beta-In_2S_3$ - [84] und  $Rb_2S$ - [85] Daten.

Atom	$n$	binär	ternär	$n \times binär$	$n \times ternär$	$n \times \Delta$
In1	2/3	868.87 <sup>a)</sup>	825.64	579.25	550.42	-29
In2	1/3	868.87 <sup>a)</sup>	872.10	289.62	290.70	1
In3	2/3	868.87 <sup>a)</sup>	861.25	579.25	574.17	-5
In4	2/3	903.07 <sup>b)</sup>	793.69	602.05	529.13	-73
In5	2/3	868.87 <sup>a)</sup>	899.04	579.25	599.36	20
S1	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	451.86	296.42	301.24	5
S2	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	436.24	296.42	290.83	-6
S3	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	453.42	296.42	302.28	6
S4	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	425.02	296.42	283.35	-13
S5	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	454.94	296.42	303.29	7
S6	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	371.58	296.42	247.72	-49
S7	2/3	444.63 <sup>c)</sup>	465.24	296.42	310.16	14
S8	1/3	444.63 <sup>c)</sup>	590.41	148.21	196.80	49
Cs1	1/3	81.54 <sup>d)</sup>	121.52	27.18	40.51	13
Cs2	2/3	81.54 <sup>d)</sup>	131.04	54.36	87.36	33
				$\Sigma = 4907.31$	$\Sigma = 4934.10$	$\Sigma = -27$
						$\rightarrow 0.54\%$

<sup>a)</sup> aus  $In_2S_3$  (CN 6); <sup>b)</sup> aus  $In_2S_3$  (CN 4); <sup>c)</sup> aus  $In_2S_3$  (Mittelwert) <sup>d)</sup> aus  $Cs_2S$  (Mittelwert)

## 4.5 Strukturbeschreibung – Teil I: Die Koordinationspolyeder und deren Verknüpfung

### 4.5.1 Vorbemerkungen

Zur Verdeutlichung des Aufbauprinzips der Verbindung und zur Erleichterung der Kristallstrukturbeschreibung wurde eine Gliederung in *Primärstruktur*, *Sekundärstruktur* und *Tertiärstruktur* vorgenommen, wobei die Beschreibung der Primärstruktur die Koordinationspolyeder der einzelnen Teilchen inklusive der zugehörigen Bindungsabstände und Bindungswinkel, die Sekundärstruktur die Verknüpfung der Koordinationspolyeder zu Strukturbausteinen und die Tertiärstruktur die Anordnung und Verknüpfung der Struktureinheiten im dreidimensionalen Kristallverband beinhaltet.

### 4.5.2 Primärstruktur – Koordinationspolyeder der Kationen

#### 4.5.2.1 ... in $RbIn_3S_5$

In  $RbIn_3S_5$  besetzen die Kationen sieben kristallographisch unabhängige Atomlagen, wobei sich die Indium-Kationen auf fünf dieser Lagen und die Rubidium-Kationen auf die beiden verbleibenden Lagen verteilen. Nachfolgend sollen die entsprechenden Koordinationspolyeder der 1. Koordinationssphäre dieser Kationen vorgestellt werden:

*In1*: Das dreiwertige Indium-Kation *In1* der speziellen Lage *2n* ist *sechsfach* von Schwefelanionen koordiniert (vgl. Abbildung 4.36). Das Koordinationspolyeder der 1. Koordinationssphäre entspricht einem nur leicht verzerrten Oktaeder mit In-S-Bindungsängen zwischen 2.58 Å und 2.64 Å. Der ECoN-Wert von 5.99 unterstreicht die nur minimale Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie  $O_h$ . Die mittlere In-S-Bindungsänge von  $\bar{d}_{In1-S} = 2.61$  Å unterscheidet sich nur minimal von dem ermittelten Wert  $[\bar{d}_{InS} = 2.64$  Å]<sup>8</sup> für  $InS_6$ -Oktaeder mit idealer  $O_h$ -Symmetrie in  $NaInS_2$  [36]. Aufgrund der speziellen Lage von *In1* auf einer Spiegelebene werden jeweils zwei Paare [ $2 \times d(In1-S1)$ ;  $2 \times d(In1-S3)$ ] mit identischen In-S-Abständen beobachtet. Die detaillierten interatomaren Abstände und Winkel im  $In1S_6$ -Polyeder sind in Tabelle 4.15 zusammengestellt.

*In2*: Das dreiwertige Indium-Kation *In2* der speziellen Lage *1h* liegt auf einem Inversionszentrum und ist *sechsfach* (ECoN = 5.99) von Schwefel-Anionen nahezu ideal oktaedrisch koordiniert. Die Abweichung von der idealen  $O_h$ -Symmetrie äußert sich in geringfügig längeren In-S-Abständen der Oktaederachse [ $2 \times d(In2-S7) = 2.64$  Å] und einer um  $\sim 2.5^\circ$  verkippten Oktaederbasis (vgl. Tabelle

<sup>8</sup> Der In-S-Abstand  $\bar{d}_{InS} = 264$  pm für  $InS_6$ -Oktaeder mit idealer  $O_h$ -Symmetrie stimmt mit der Summe der tabellierten *effektiven Ionenradien* (nach SHANNON und PREWITT, [32])  $d(r(In^{3+})$  und  $r(S^{2-})$  [ $d(r(In^{3+}) + r(S^{2-})) = 264$  pm] exakt überein.

4.16 und Abbildung 4.37). Die In-S-Abstände der Oktaederbasis sind identisch [ $4 \times d(\text{In2-S4}) = 2.610 \text{ \AA}$ ]. Die mittlere In-S-Bindungslänge von  $\bar{d}_{\text{In2-S}} = 2.62 \text{ \AA}$  stimmt mit der Summe der tabellierten *effektiven Ionenradien* [32]  $r(\text{In}^{3+})$  und  $r(\text{S}^{2-})$  [ $d(r(\text{In}^{3+}) + r(\text{S}^{2-})) = 2.64 \text{ \AA}$ ] gut überein.

*In3*: Das dreiwertige Indium-Kation In3 der speziellen Lage  $2m$  liegt wie In1 auf einer Spiegelebene und ist *sechsfach, oktaederähnlich* von Schwefel koordiniert mit In-S-Abständen zwischen  $2.53 \text{ \AA}$  und  $3.03 \text{ \AA}$  [ $\bar{d}_{\text{In3-S}} = 2.67 \text{ \AA}$ ] (vgl. Abbildung 4.38 und Tabelle 4.17). Aufgrund der Spiegelebene sind auch hier jeweils zwei Abstandspaare der Oktaederbasis [ $2 \times d(\text{In3-S2}) = 2.568 \text{ \AA}$ ,  $2 \times d(\text{In3-S7}) = 2.610 \text{ \AA}$ ] identisch. Die In-S-Abstände der Oktaederspitzen sind mit  $d(\text{In3-S4}) = 2.532 \text{ \AA}$  und  $d(\text{In3-S1}) = 3.030 \text{ \AA}$  um  $0.108 \text{ \AA}$  kürzer bzw.  $0.390 \text{ \AA}$  länger als die Summe der tabellierten *effektiven Ionenradien* [32]  $r(\text{In}^{3+})$  und  $r(\text{S}^{2-})$  [ $d(r(\text{In}^{3+}) + r(\text{S}^{2-})) = 2.64 \text{ \AA}$ ]. Die variierenden In3-S-Abstände, die Winkel des Koordinationspolyeders, sowie der von 6 ungleiche ECoN-Wert (5.4), verdeutlichen die Abweichung von einer idealen Oktaedersymmetrie  $O_h$ .

*In5*: Das dreiwertige Indium-Kation In5 der speziellen Lage  $2m$  (Spiegelebene) ist wie In1, In2 und In3 *sechsfach* von Schwefelanionen koordiniert. Das Koordinationspolyeder ist *oktaederähnlich* mit In5-S-Abständen die einen weiten Bereich zwischen  $2.52 \text{ \AA}$  und  $2.86 \text{ \AA}$  umfassen (vgl. Abbildung 4.40 und Tabelle 4.19). Der von 6 abweichende ECoN-Wert (5.44), sowie die Winkel des Polyeders unterstreichen die Abweichung von der idealen  $O_h$ -Symmetrie. Der mittlere In-S-Abstand unterscheidet sich auch im Falle der  $\text{In5S}_6$ -Polyeder mit  $\bar{d}_{\text{In5-S}} = 2.66 \text{ \AA}$  nur geringfügig von der Summe der tabellierten *effektiven Ionenradien*  $r(\text{In}^{3+})$  und  $r(\text{S}^{2-})$  bzw. dem ermittelten Wert für  $\text{InS}_6$ -Oktaeder mit idealer  $O_h$ -Symmetrie in  $\text{NaInS}_2$ . Bedingt durch die Lage von In5 auf einer Spiegelebene sind auch hier jeweils zwei Abstände der Oktaederbasis [ $2 \times d(\text{In5-S5}) = 2.541 \text{ \AA}$ ,  $2 \times d(\text{In5-S8}) = 2.858 \text{ \AA}$ ] identisch.

*In4*: Wie alle Indium-Kationen der Verbindung  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  sind auch die In4-Kationen dreiwertig und liegen auf einer speziellen Lage ( $2n$ , Spiegelebene). Im Gegensatz zu In1, In2, In3 und In5 sind die In4-Kationen nur *vierfach* von Schwefelanionen koordiniert. Das Koordinationspolyeder ist *tetraederähnlich* mit In-S-Abständen zwischen  $2.43 \text{ \AA}$  und  $2.48 \text{ \AA}$  [ $\bar{d}_{\text{In4-S}} = 2.46 \text{ \AA}$ ] (vgl. Tabelle 4.18 und Abbildung 4.39). Entsprechende Abstandbereiche zeigen typische tetraederähnlich koordinierte Indium-Kationen, wie beispielsweise in  $\text{KInS}_2$  mit  $d_{\text{In1-S}} = 2.42 - 2.45 \text{ \AA}$  und  $d_{\text{In2-S}} = 2.44 - 2.48 \text{ \AA}$  [38]. Die Spiegelebene schneidet die Atome In4, S2 und S5, damit müssen die beiden In4-S-Abstände [ $2 \times d(\text{In4-S6}) = 2.426 \text{ \AA}$ ] identische Werte aufweisen. Die Abweichungen von der idealen Tetraedersymmetrie  $T_d$  können insbesondere anhand der Winkel des Polyeders verdeutlicht werden. So werden Winkel beobachtet die sich merklich vom Tetraederwinkel  $109.5^\circ$  unterscheiden. Insbesondere der Winkel  $\angle(\text{S2-In4-S5})$  der mit  $90.7^\circ$  um  $19.8^\circ$  vom Tetraederwinkel abweicht, zeigt die deutliche Stauchung des Polyeders entlang  $[1\ 0\ \bar{1}]$  (bezogen auf die monokline Elementarzelle von  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ ).

*Rb1*: Das einwertige Rubidium-Kation Rb1 liegt auf der speziellen Lage  $1d$  (Inversionszentrum) und ist *zehnfach* (ECoN-Wert = 9.93) von Schwefel koordiniert. Das Koordinationspolyeder

entspricht hierbei einem nur minimal verzerrten *zweifach überkappten rhombischen Prisma*, das aufgrund der Lage auf einem Inversionszentrum 4+4+2 identische Rb1-S-Abstände aufweist (vgl. Abbildung 4.41 und Tabelle 4.20). Die mittlere Rb1-S-Bindungslänge von  $\bar{d}_{Rb1-S} = 3.64 \text{ \AA}$  stimmt gut mit dem ermittelten Wert für das etwas stärker verzerrte zweifach überkappte rhombische Prisma in  $RbIn_5S_8$  überein [ $\bar{d}_{Rb-S} = 3.65 \text{ \AA}$ ].

**Rb2:** Das Rubidium-Kation Rb2 liegt auf einer speziellen Lage. Der spezielle Charakter dieser Lage ( $2n$ ) ergibt sich im Gegensatz zu Rb2 nicht durch ein Inversionszentrum sondern durch eine Spiegelebene. Rb2 ist *neunfach* (ECoN-Wert = 8.81) von Schwefelanionen koordiniert mit Rb2-S-Abständen zwischen  $3.447 \text{ \AA}$  und  $3.673 \text{ \AA}$  [ $\bar{d}_{Rb2-S} = 3.57 \text{ \AA}$ ] (vgl. Abbildung 4.41 und Tabelle 4.21). Das Koordinationspolyeder kann als einfach überkappter unregelmäßiger Würfel beschrieben werden. Lediglich das Schwefelanion S7 der Überkappung liegt wie Rb2 auf der Spiegelebene; dementsprechend sind jeweils vier Paare der Rb2-S-Bindungslängen des unregelmäßigen Würfels identisch. Ein vergleichbares neunfach koordiniertes Polyeder wird mit einer etwas größeren mittleren Rb-S-Bindungslänge [ $\bar{d}_{Rb-S} = 3.75 \text{ \AA}$ ] in  $RbIn_7S_9$  [8, 28] beobachtet.

Tabelle 4.15: Interatomare Abstände /Å und Winkel /° des Koordinationspolyeders um In1 in  $RbIn_3S_5$  (In1-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-In1-S-Winkel: kursiv).

In1	S7(1)	S1(2)	S1(3)	S3(4)	S3(5)	S8(6)
S7(1)	<b>2.582</b>	3.652	3.652	3.811	3.811	5.217
S1(2)	89.7	<b>2.595</b>	3.770	3.587	5.204	3.622
S1(3)	89.7	93.2	<b>2.595</b>	5.204	3.587	3.622
S3(4)	94.4	87.1	175.9	<b>2.612</b>	3.770	3.657
S3(5)	94.4	175.9	87.1	92.4	<b>2.612</b>	3.657
S8(6)	176.1	87.6	87.6	88.3	88.3	<b>2.638</b>

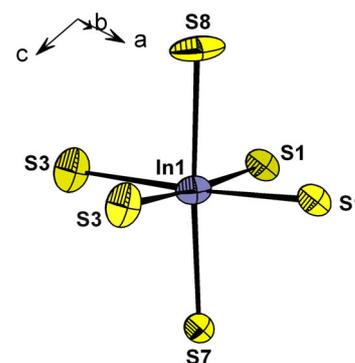


Abbildung 4.36: Koordinationspolyeder um In1.<sup>9</sup>

Tabelle 4.16: Interatomare Abstände /Å und Winkel /° des Koordinationspolyeders um In2 in  $RbIn_3S_5$  (In2-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-In2-S-Winkel: kursiv).

In2	S4(1)	S4(2)	S4(3)	S4(4)	S7(5)	S7(6)
S4(1)	<b>2.610</b>	3.770	3.611	5.221	3.627	3.798
S4(2)	92.5	<b>2.610</b>	5.221	3.611	3.627	3.798
S4(3)	87.5	180.0	<b>2.610</b>	3.770	3.798	3.627
S4(4)	180.0	87.5	92.5	<b>2.610</b>	3.798	3.627
S7(5)	87.4	87.4	92.6	92.6	<b>2.642</b>	5.283
S7(6)	92.6	92.6	87.4	87.4	180.0	<b>2.642</b>

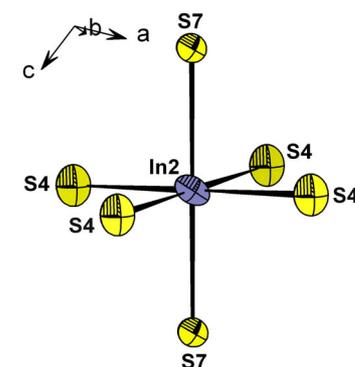


Abbildung 4.37: Koordina-

<sup>9</sup> Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Tabelle 4.17: Interatomare Abstände /Å und Winkel /° des Koordinationspolyeders um In3 in  $RbIn_3S_5$  (In1-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-In3-S-Winkel: kursiv).

In3	S4(1)	S2(2)	S2(3)	S7(4)	S7(5)	S1(6)
S4(1)	<b>2.532</b>	4.019	4.019	3.627	3.627	5.517
S2(2)	104.0	<b>2.568</b>	3.770	3.496	5.142	3.822
S2(3)	104.0	94.5	<b>2.568</b>	5.142	3.496	3.822
S7(4)	89.7	84.9	166.0	<b>2.613</b>	3.770	3.652
S7(5)	89.7	166.0	84.9	92.4	<b>2.613</b>	3.652
S1(6)	165.4	85.7	85.7	80.3	80.3	<b>3.030</b>

Tabelle 4.18: Interatomare Abstände /Å und Winkel /° des Koordinationspolyeders um In4 in  $RbIn_3S_5$  (In1-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-In4-S-Winkel: kursiv).

In4	S6(1)	S6(2)	S2(3)	S5(4)
S6(1)	2.426	3.770	4.164	4.164
S6(2)	102.0	<b>2.426</b>	4.164	4.164
S2(3)	116.3	116.3	<b>2.476</b>	3.523
S5(4)	116.3	116.3	90.7	<b>2.478</b>

Tabelle 4.19: Interatomare Abstände /Å und Winkel /° des Koordinationspolyeders um In5 in  $RbIn_3S_5$  (In1-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-In5-S-Winkel: kursiv).

In5	S3(1)	S5(2)	S5(3)	S1(4)	S8(5)	S8(6)
S3(1)	<b>2.529</b>	3.920	3.920	5.090	3.657	3.657
S5(2)	101.3	<b>2.541</b>	3.770	3.617	3.835	5.378
S5(3)	101.3	95.8	<b>2.541</b>	3.617	5.378	3.835
S1(4)	164.2	89.2	89.2	<b>2.610</b>	3.622	3.622
S8(5)	85.3	90.3	169.9	82.8	<b>2.858</b>	3.770
S8(6)	85.3	169.9	90.3	82.8	82.5	<b>2.858</b>

tionspolyeder um In2.<sup>9</sup>

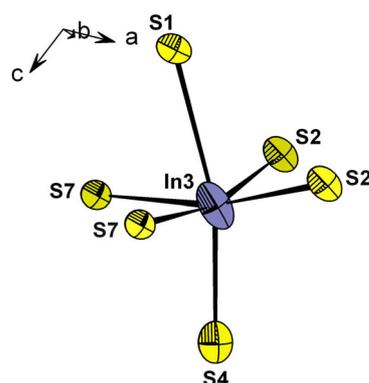


Abbildung 4.38: Koordinationspolyeder um In3.<sup>9</sup>

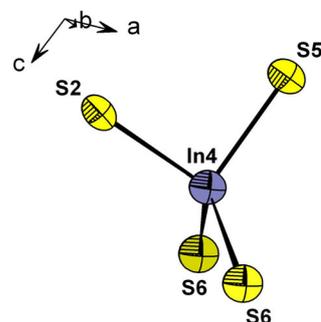


Abbildung 4.39: Koordinationspolyeder um In4.<sup>9</sup>

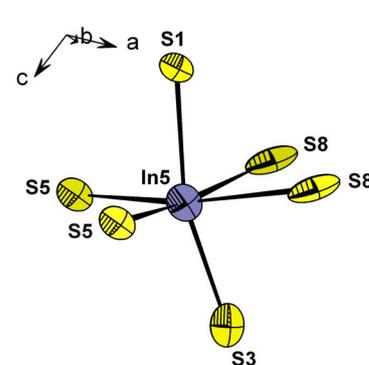
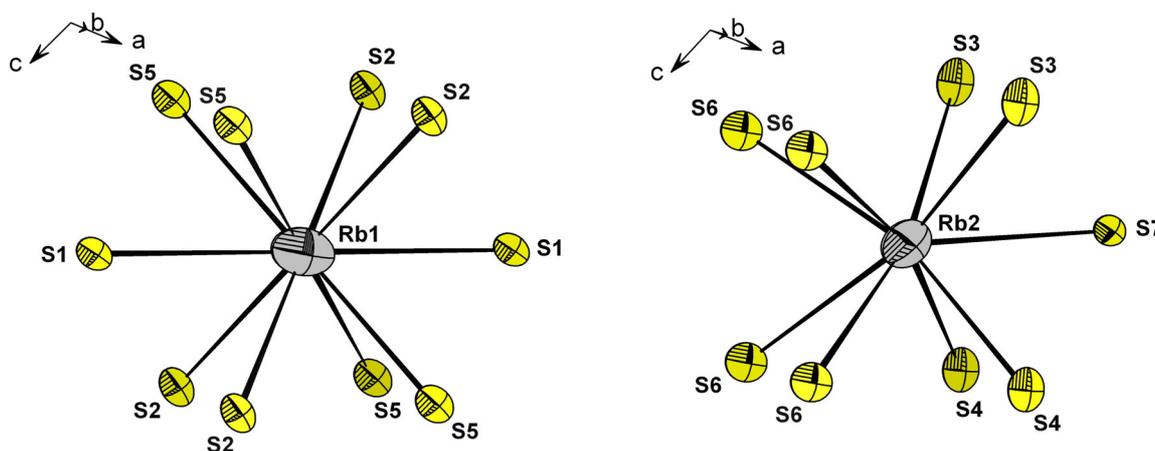


Abbildung 4.40: Koordinationspolyeder um In5.<sup>9</sup>

Tabelle 4.20: Interatomare Abstände /pm und Winkel /° des Koordinationspolyeders um Rb1 in  $RbIn_3S_5$  (Rb1-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-Rb1-S-Winkel: kursiv).

Rb1	S2(1)	S2(2)	S2(3)	S2(4)	S5(5)	S5(6)	S5(7)	S5(8)	S1(9)	S1(10)
S2(1)	<b>3.598</b>	3.770	6.129	7.196	3.523	5.160	5.046	6.299	3.822	6.267
S2(2)	63.2	<b>3.598</b>	7.196	6.129	5.160	3.523	6.299	5.046	3.822	6.267
S2(3)	116.8	180.0	<b>3.598</b>	3.770	5.046	6.299	3.523	5.160	6.267	3.822
S2(4)	180.0	116.8	63.2	<b>3.598</b>	6.299	5.046	5.160	3.523	6.267	3.822
S5(5)	58.4	91.3	88.7	121.6	<b>3.619</b>	3.770	6.179	7.239	6.411	3.617
S5(6)	91.3	58.4	121.6	88.7	62.8	<b>3.619</b>	7.239	6.179	6.411	3.617
S5(7)	88.7	121.6	58.4	91.3	117.2	180.0	<b>3.619</b>	3.770	3.617	6.411
S5(8)	121.6	88.7	91.3	58.4	180.0	117.2	62.8	<b>3.619</b>	3.617	6.411
S1(9)	62.7	62.7	117.3	117.3	121.2	121.2	58.9	58.9	<b>3.741</b>	7.482
S1(10)	117.3	117.3	62.7	62.7	58.9	58.9	121.2	121.2	180.0	<b>3.741</b>

Abbildung 4.41: Koordinationspolyeder um Rb1 (links) und Rb2 (rechts).<sup>9</sup>Tabelle 4.21: Interatomare Abstände /Å und Winkel /° des Koordinationspolyeders um Rb2 in  $RbIn_3S_5$  (Rb2-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-Rb2-S-Winkel: kursiv).

Rb2	S4(1)	S4(2)	S3(3)	S3(4)	S6(5)	S6(6)	S7(7)	S6(8)	S6(9)
S4(1)	<b>3.447</b>	3.770	5.024	6.281	5.835	6.947	3.798	3.886	5.415
S4(2)	66.3	<b>3.447</b>	6.281	5.024	6.947	5.835	3.798	5.415	3.886
S3(3)	92.0	128.2	<b>3.536</b>	3.770	3.934	5.449	3.811	6.095	7.167
S3(4)	128.2	92.0	64.4	<b>3.536</b>	5.449	3.934	3.811	7.167	6.095
S6(5)	112.5	163.9	67.3	100.2	<b>3.569</b>	3.770	6.581	4.043	5.528
S6(6)	163.9	112.5	100.2	67.3	63.8	<b>3.569</b>	6.581	5.528	4.043
S7(7)	64.4	64.4	63.8	63.8	130.7	130.7	<b>3.673</b>	6.676	6.676
S6(8)	65.9	98.6	115.0	165.4	67.7	99.2	130.1	<b>3.690</b>	3.770
S6(9)	98.6	65.9	165.4	115.0	99.2	67.7	130.1	61.4	<b>3.690</b>

4.5.2.2 ... in  $CsIn_3S_5$ 

Die Ausführungen bezüglich der Koordinationspolyeder der Kationen von  $RbIn_3S_5$  im vorhergehenden Kapitel sind aufgrund der Isotypie vollständig auf  $CsIn_3S_5$  übertragbar. In Tabelle 4.22 bis Tabelle 4.28 sind die entsprechenden interatomaren Abstände und Winkel der Koordinationspolyeder von  $CsIn_3S_5$  in gleicher Weise wie im Falle von  $RbIn_3S_5$  zusammengestellt. Erwartungsgemäß werden für  $CsIn_3S_5$ , aufgrund des größeren  $Cs^+$ -Kations, im Vergleich zu  $RbIn_3S_5$  geringfügig größere interatomare Abstände und folglich auch Abweichungen der Winkel innerhalb der Koordinationspolyeder, beobachtet.

Tabelle 4.22: Interatomare Abstände /Å und Winkel /° des Koordinationspolyeders um In1 in  $CsIn_3S_5$  (In1-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-In1-S-Winkel: kursiv).

In1	S1(1)	S1(2)	S7(3)	S3(4)	S3(5)	S8(6)
S1(1)	<b>2.594</b>	3.791	3.677	3.570	5.207	3.648
S1(2)	93.9	<b>2.594</b>	3.677	5.207	3.570	3.648
S7(3)	90.1	90.1	<b>2.603</b>	3.839	3.839	5.261
S3(4)	86.5	175.2	94.7	<b>2.617</b>	3.791	3.644
S3(5)	175.2	86.5	94.7	92.8	<b>2.617</b>	3.644
S8(6)	87.9	87.9	177.0	87.3	87.3	<b>2.660</b>

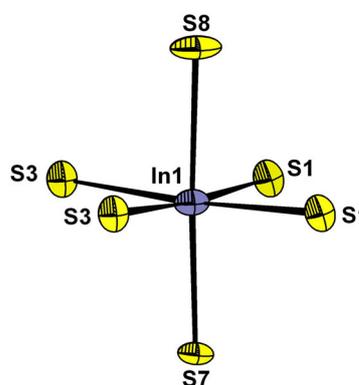


Abbildung 4.42: Koordinationspolyeder um In1.<sup>10</sup>

Tabelle 4.23: Interatomare Abstände /Å und Winkel /° des Koordinationspolyeders um In2 in  $CsIn_3S_5$  (In2-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-In2-S-Winkel: kursiv).

In2	S4(1)	S4(2)	S4(3)	S4(4)	S7(5)	S7(6)
S4(1)	<b>2.603</b>	3.791	3.567	5.206	3.845	3.651
S4(2)	93.5	<b>2.603</b>	5.206	3.567	3.845	3.651
S4(3)	86.5	180.0	<b>2.603</b>	3.791	3.651	3.845
S4(4)	180.0	86.5	93.5	<b>2.603</b>	3.651	3.845
S7(5)	93.0	93.0	87.0	87.0	<b>2.699</b>	5.397
S7(6)	87.0	87.0	93.0	93.0	180.0	<b>2.699</b>

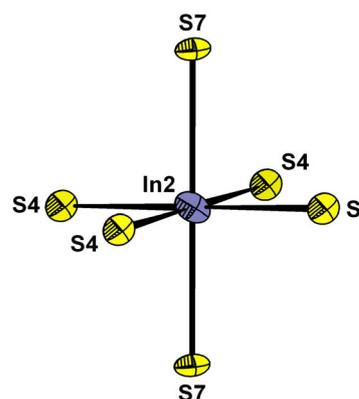


Abbildung 4.43: Koordinationspolyeder um In2.<sup>9</sup>

<sup>10</sup> Die dargestellten Schwingungsellipsoide entsprechen einer 90%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Tabelle 4.24: Interatomare Abstände /Å und Winkel /° des Koordinationspolyeders um In3 in  $CsIn_3S_5$  (In1-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-In3-S-Winkel: kursiv).

In3	S4(1)	S2(2)	S2(3)	S7(4)	S7(5)	S1(6)
S4(1)	<b>2.532</b>	4.011	4.011	3.651	3.651	5.550
S2(2)	103.5	<b>2.578</b>	3.791	3.502	5.161	3.854
S2(3)	103.5	94.7	<b>2.578</b>	5.161	3.502	3.854
S7(4)	90.2	84.7	166.1	<b>2.622</b>	3.791	3.677
S7(5)	90.2	166.1	84.7	92.6	<b>2.622</b>	3.677
S1(6)	166.1	85.8	85.8	80.3	80.3	<b>3.059</b>

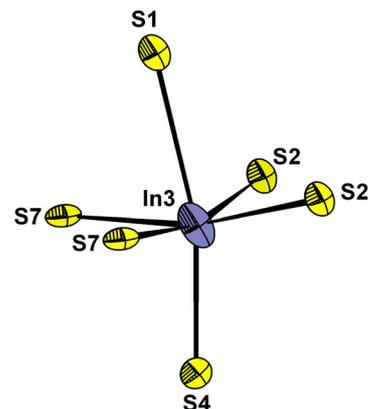

 Abbildung 4.44: Koordinationspolyeder um In3.<sup>9</sup>

 Tabelle 4.25: Interatomare Abstände /Å und Winkel /° des Koordinationspolyeders um In4 in  $CsIn_3S_5$  (In1-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-In4-S-Winkel: kursiv).

In4	S6(1)	S6(2)	S2(3)	S5(4)
S6(1)	<b>2.427</b>	3.791	4.145	4.159
S6(2)	102.7	<b>2.427</b>	4.145	4.159
S2(3)	115.3	115.3	<b>2.480</b>	3.611
S5(4)	115.5	115.5	93.2	<b>2.490</b>

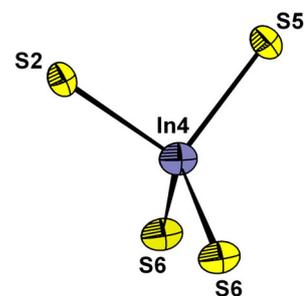

 Abbildung 4.45: Koordinationspolyeder um In4.<sup>9</sup>

 Tabelle 4.26: Interatomare Abstände /Å und Winkel /° des Koordinationspolyeders um In5 in  $CsIn_3S_5$  (In1-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-In5-S-Winkel: kursiv).

In5	S3(1)	S5(2)	S5(3)	S1(4)	S8(5)	S8(6)
S3(1)	<b>2.516</b>	3.914	3.914	5.105	3.644	3.644
S5(2)	101.3	<b>2.547</b>	3.791	3.641	3.825	5.385
S5(3)	101.3	96.2	<b>2.547</b>	3.641	5.385	3.825
S1(4)	164.2	89.2	89.2	<b>2.638</b>	3.648	3.648
S8(5)	85.1	89.9	170.1	83.1	<b>2.858</b>	3.791
S8(6)	85.1	170.1	89.9	83.1	83.1	<b>2.858</b>

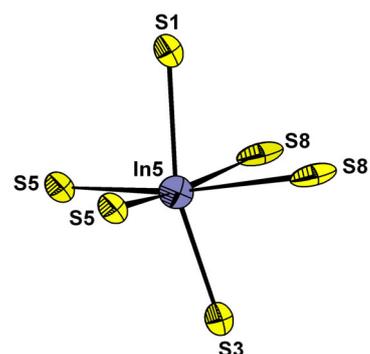
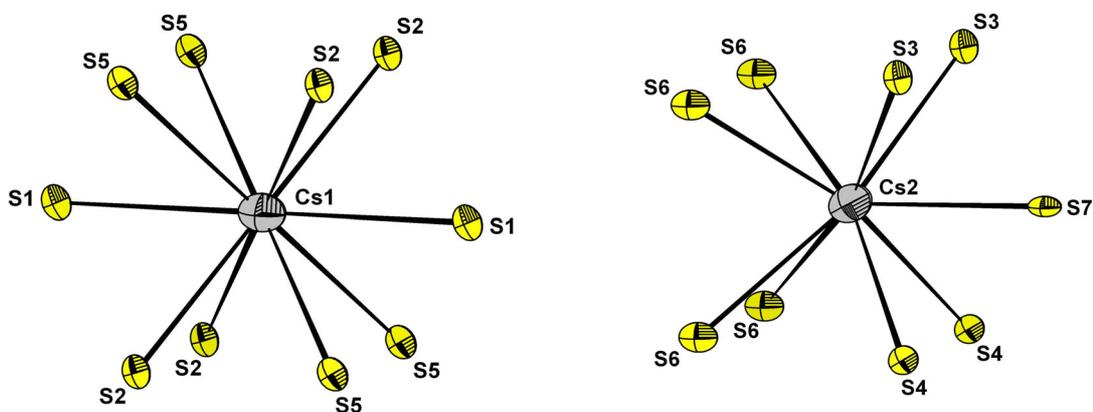

 Abbildung 4.46: Koordinationspolyeder um In5.<sup>9</sup>

Tabelle 4.27: Interatomare Abstände /Å und Winkel /° des Koordinationspolyeders um Cs1 in  $CsIn_3S_5$  (Cs1-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-Cs1-S-Winkel: kursiv).

Cs1	S2(1)	S2(2)	S2(3)	S2(4)	S5(5)	S5(6)	S5(7)	S5(8)	S1(9)	S1(10)
S2(1)	<b>3.652</b>	3.791	6.244	7.305	3.611	5.236	5.130	6.379	3.854	6.350
S2(2)	62.5	<b>3.652</b>	7.305	6.244	5.236	3.611	6.379	5.130	3.854	6.350
S2(3)	117.5	180.0	<b>3.652</b>	3.791	5.130	6.379	3.611	5.236	6.350	3.854
S2(4)	180.0	117.5	62.5	<b>3.652</b>	6.379	5.130	5.236	3.611	6.350	3.854
S5(5)	59.0	91.2	88.8	121.0	<b>3.677</b>	3.791	6.303	7.355	6.502	3.641
S5(6)	91.2	59.0	121.0	88.8	62.1	<b>3.677</b>	7.355	6.303	6.502	3.641
S5(7)	88.8	121.0	59.0	91.2	118.0	180.0	<b>3.677</b>	3.791	3.641	6.502
S5(8)	121.0	88.8	91.2	59.0	180.0	118.0	62.1	<b>3.677</b>	3.641	6.502
S1(9)	62.5	62.5	117.5	117.5	121.5	121.5	58.5	58.5	<b>3.774</b>	7.549
S1(10)	117.5	117.5	62.5	62.5	58.5	58.5	121.5	121.5	180.0	<b>3.774</b>

Abbildung 4.47: Koordinationspolyeder um Cs1 (links) und Cs2 (rechts).<sup>9</sup>Tabelle 4.28: Interatomare Abstände /Å und Winkel /° des Koordinationspolyeders um Cs2 in  $CsIn_3S_5$  (Cs2-S-Abstände: fett; S-S-Abstände: normal; S-Cs2-S-Winkel: kursiv).

Cs2	S4(1)	S4(2)	S3(3)	S3(4)	S6(5)	S6(6)	S7(7)	S6(8)	S6(9)
S4(1)	<b>3.549</b>	3.791	5.192	6.429	6.041	7.132	3.845	3.901	5.439
S4(2)	64.6	<b>3.549</b>	6.429	5.192	7.132	6.041	3.845	5.439	3.901
S3(3)	92.8	127.5	<b>3.618</b>	3.791	4.001	5.512	3.839	6.247	7.307
S3(4)	127.5	92.8	63.2	<b>3.618</b>	5.512	4.001	3.839	7.307	6.247
S6(5)	114.2	165.0	66.9	98.7	<b>3.645</b>	3.791	6.645	4.267	5.708
S6(6)	165.0	114.2	98.7	66.9	62.7	<b>3.645</b>	6.645	5.708	4.267
S7(7)	64.1	64.1	63.4	63.4	129.9	129.9	<b>3.689</b>	6.693	6.693
S6(8)	64.7	96.6	116.3	167.3	70.6	101.3	128.7	<b>3.735</b>	3.791
S6(9)	96.6	64.7	167.3	116.3	101.3	70.6	128.7	61.0	<b>3.735</b>

Ein direkter Vergleich der mittleren interatomaren Kation-Anion-Abstände der Koordinationspolyeder von  $RbIn_3S_5$  und  $CsIn_3S_5$  (Tabelle 4.29) zeigt geringe Unterschiede für die In-S-Polyeder. Für die Alkalimetall-Schwefel-Polyeder ist dagegen erwartungsgemäß eine deutliche Vergrößerung zu beobachten, die sich vorwiegend aus dem unterschiedlichen Platzbedarf von  $Rb^+$  und  $Cs^+$  ergibt.

Tabelle 4.29: Vergleich der mittleren interatomaren Zentralatom-Ligand-Abstände der Koordinationspolyeder von  $RbIn_3S_5$  und  $CsIn_3S_5$ .

Atom	CN	$RbIn_3S_5$ $\bar{d}_{ZA-L} / \text{Å}$	$CsIn_3S_5$ $\bar{d}_{ZA-L} / \text{Å}$	$\Delta \bar{d} / \text{Å}$
In1	6	2.606	2.614	0.008
In2	6	2.621	2.635	0.014
In3	6	2.654	2.665	0.011
In4	4	2.451	2.456	0.005
In5	6	2.656	2.661	0.005
M1	10	3.635	3.686	<b>0.051</b>
M2	9	3.573	3.643	<b>0.070</b>

$M = Rb, Cs$ ; ZA = Zentralatom, L = Ligand (S)

Die Gegenüberstellung der Mittleren Fiktiven Ionenradien (MeFIR) von  $RbIn_3S_5$  und  $CsIn_3S_5$  in Tabelle 4.30 zeigt eine gute Übereinstimmung mit den von SHANNON und PREWITT [32] tabellierten Effektiven Ionenradien (el) der entsprechenden Koordinationszahl (CN).

Tabelle 4.30: Vergleich der Mittleren Effektiven Ionenradien (MeFIR) von In und M ( $M = Rb, Cs$ ) in  $RbIn_3S_5$  und  $CsIn_3S_5$  mit den tabellierten Effektiven Ionenradien (eff. I).

Atom	CN	ECoN		MeFIR / Å		$r_{eff. I} / \text{Å}$	
		$RbIn_3S_5$	$CsIn_3S_5$	$RbIn_3S_5$	$CsIn_3S_5$	$RbIn_3S_5$	$CsIn_3S_5$
In1	6	5.99	5.99	0.789	0.792	0.80	
In2	6	5.99	5.94	0.794	0.797	0.80	
In3	6	5.40	5.36	0.786	0.788	0.80	
In4	4	3.99	3.98	0.617	0.619	0.62	
In5	6	5.44	5.44	0.790	0.791	0.80	
M1	10	9.93	9.95	1.722	1.827	1.66	1.81
M2	9	8.81	8.91	1.672	1.788	1.63	1.78

# eff. Ionenradius nach Shannon und Prewitt [32];  $M = Rb, Cs$

## 4.5.3 Sekundärstruktur – Verknüpfung der Koordinationspolyeder

Die Verknüpfung der Koordinationspolyeder der Kationen mit den jeweils benachbarten Polyedern ist in Abbildung 4.48 (für In) und Abbildung 4.49 (für Rb) dargestellt. Zur besseren Übersicht sind nur die Zentren der angrenzenden (verknüpften) Polyeder dargestellt. Diese Zentren sind entsprechend der Art der Verknüpfung über gestrichelte Linien mit dem zentralen Koordinationspolyeder verbunden. So zeigen gestrichelte Linien, die von einem Eckatom, einer Kante oder einer Fläche ausgehen, eine entsprechende Ecken-, Kanten- oder Flächenverknüpfung mit dem angrenzenden Polyeder an.

In Tabelle 4.31 sind für die Koordinationspolyeder der Kationen die jeweils unmittelbar angrenzenden Polyeder mit den entsprechenden Verknüpfungstypen (Ecken-, Kanten- und Flächenverknüpfung) zusammengestellt. So sind z.B. im Falle des  $In_4S_4$ -Tetraeders 14 angrenzende Polyeder direkt verbunden, wobei jeweils zwei  $In_3S_6$ -,  $In_4S_6$ - und  $In_5S_6$ -Polyeder ecken-, zwei  $Rb_1S_{10}$ -Polyeder kanten-, vier  $Rb_2S_9$ -Polyeder ecken- und weitere zwei  $Rb_2S_9$ -Polyeder kantenverknüpft, sind.

Tabelle 4.31: Zusammenstellung der Verknüpfungstypen der Koordinationspolyeder der Kationen (Zentrale Polyeder) zu den jeweils angrenzenden Polyedern (Periphere Polyeder).

	Polyeder der Peripherie						
	$In_1S_6$	$In_2S_6$	$In_3S_6$	$In_4S_4$	$In_5S_6$	$Rb_1S_{10}$	$Rb_2S_9$
<b><math>In_1S_6</math></b>	1×e, 2×k	1×e	2×k	-	4×k	2×e	2×e, 1×f
<b><math>In_2S_6</math></b>	2×e	2×k	4×k	-	-	-	4×e, 2×f
<b><math>In_3S_6</math></b>	2×k	2×k	2×k	2×e	1×e	2×e, 1×f	4×e
<b><math>In_4S_4</math></b>	-	-	2×e	2×e	2×e	2×k	4×e, 2×k
<b><math>In_5S_6</math></b>	2×e, 2×k	-	1×e	2×e	2×e, 3×k	2×e, 1×f	2×e
<b><math>Rb_1S_{10}</math></b>	4×e	-	4×e, 2×f	4×k	4×e, 2×f	2×f	-
<b><math>Rb_2S_9</math></b>	2×e, 1×f	2×e, 1×f	4×e	4×e, 2×k	2×e	-	2×k, 3×f

e: eckenverknüpft; k: kantenverknüpft; f: flächenverknüpft

Bislang wurde die Verknüpfung der einzelnen Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Indium- und Rubidium-Kationen zu ihren jeweils angrenzenden Polyedern analysiert. Darüber hinaus ist von besonderem Interesse die Verknüpfung der Koordinationspolyeder der Kationen zu *Strukturbausteinen*. Im Falle des  $RbIn_3S_5$ -Strukturtyps können jeweils die Polyeder mit gleicher Koordinationszahl zu untereinander verknüpften Strukturbausteinen zusammengefasst werden:

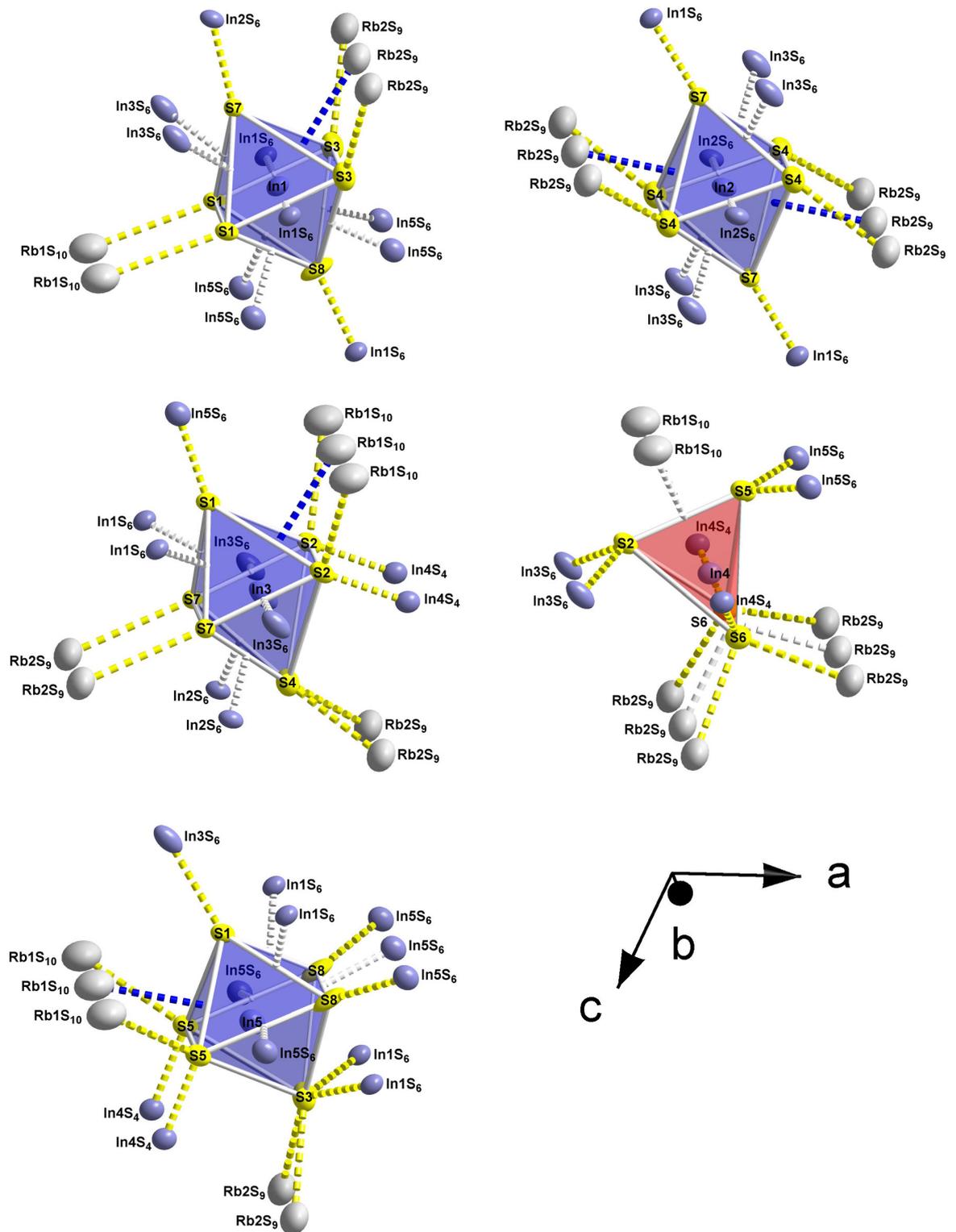


Abbildung 4.48: Veranschaulichung der Verknüpfung der InS<sub>x</sub>-Koordinationspolyeder zu ihren angrenzenden Polyedern. Benachbarte Polyeder werden durch ihre Zentralatome repräsentiert. Der jeweilige Verknüpfungstyp, d.h. Ecken-, Kanten- oder Flächenverknüpfung, wird entsprechend durch eine gestrichelte Linie zu einer Ecke, Kante oder Fläche dargestellt.

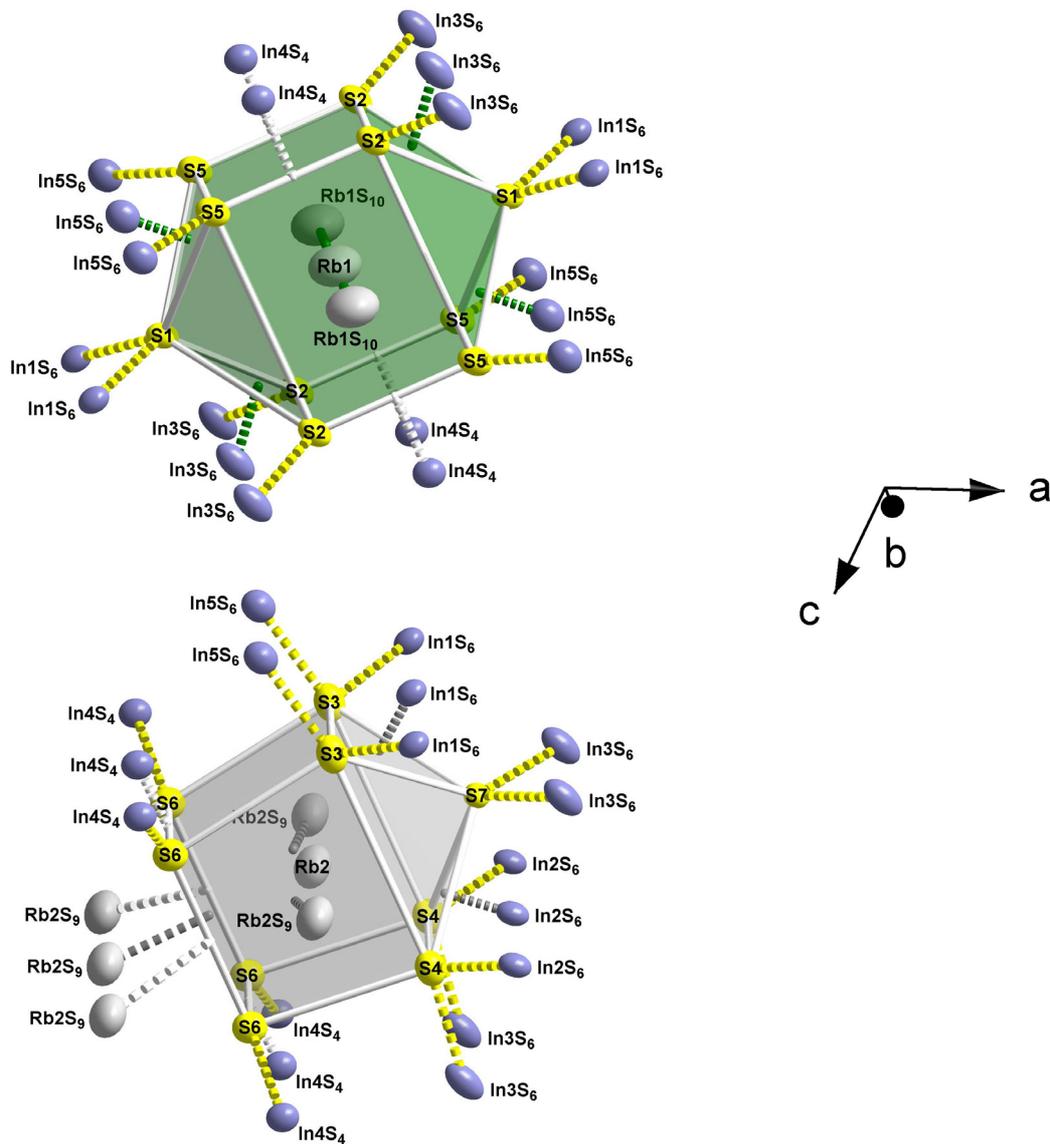


Abbildung 4.49: Veranschaulichung der Verknüpfung der  $RbS_x$ -Koordinationspolyeder zu ihren angrenzenden Polyedern. Auch hier werden die benachbarten Polyeder durch ihre Zentralatome repräsentiert. Der jeweilige Verknüpfungstyp, d.h. Ecken-, Kanten- oder Flächenverknüpfung, wird entsprechend durch gestrichelte Linien zu Ecken, Kanten oder Flächen verdeutlicht.

Die oktaederähnlichen  $InS_6$ -Polyeder (CN 6) sind über gemeinsame Ecken und Kanten miteinander verknüpft (vgl. Abbildung 4.50a) und bilden zweidimensionale Schichten senkrecht zu  $[20\bar{1}]$ . Die tetraederähnlichen  $InS_4$ -Polyeder (CN 4) sind über zwei gemeinsame Ecken mit benachbarten „Tetraedern“ zu Einer-Einfachketten [29] parallel zu  $[010]$  verbunden (vgl. Abbildung 4.50b). Die gleichen Tetraederketten treten auch im  $MIn_7X_9$ -Strukturtyp ( $M = Rb, Cs$ ;  $X = S, Se$ ) auf [8, 28].

Die nur minimal verzerrten zweifach überkappten Prismen um Rb1 sind entlang  $[010]$  zu Säulen

verknüpft (vgl. Abbildung 4.51). Vergleichbare Säulen geringfügig verzerrter zweifach überkappter Prismen werden auch in  $RbIn_5S_8$  [45] und  $RbCr_5S_8$  [86] beobachtet.

Die  $Rb_2S_9$ -Polyeder, die hier als einfach überkappte unregelmäßige Würfel beschrieben werden, sind jeweils über die der Überkappung gegenüberliegenden Seite entlang  $[10\bar{1}]$  zu  $Rb_2S_{14}$ -Doppelpolyedern verknüpft. Zwischen den benachbarten Rb-Atomen befindet sich ein Symmetriezentrum. Die  $Rb_2S_{14}$ -Polyeder sind, entsprechend den  $Rb_1S_{10}$ -Polyedern, parallel  $[010]$  zu Säulen verknüpft (vgl. Abbildung 4.52).

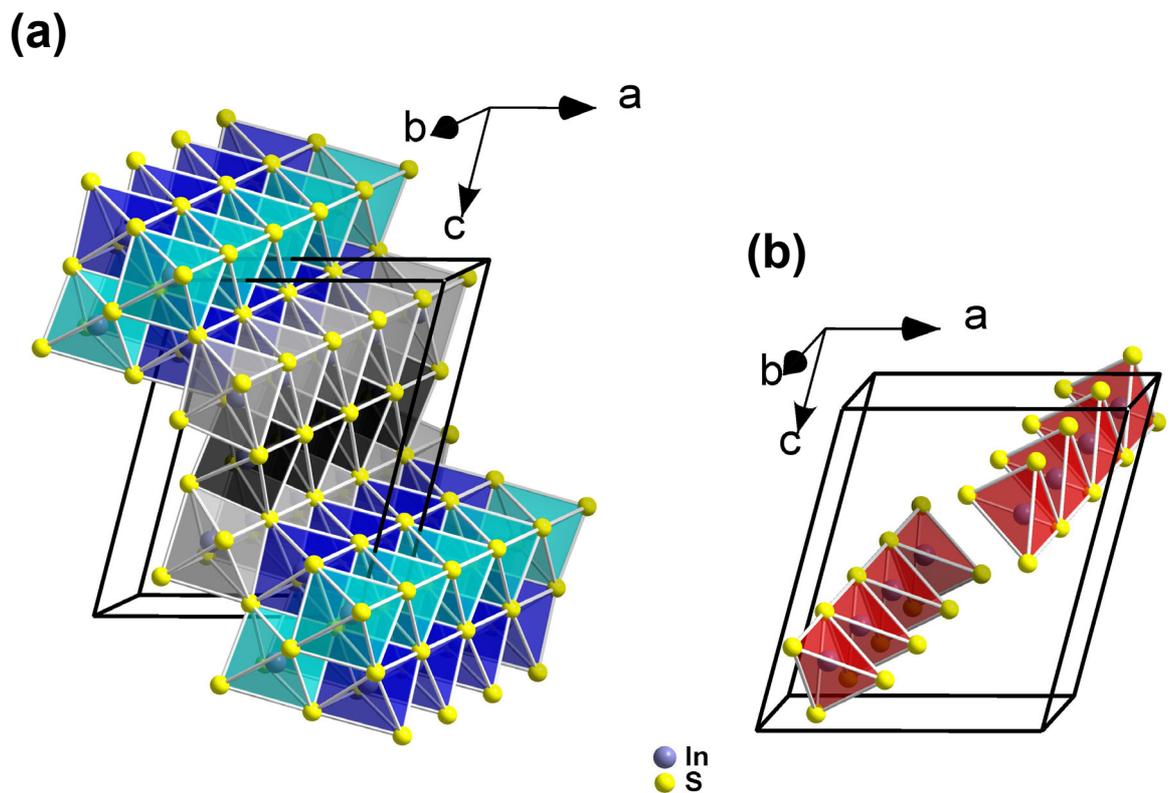


Abbildung 4.50: Zweidimensionale Schicht ecken- und kantenverknüpfter  $InS_6$ -Oktaeder (In1: blau, In2: schwarz, In3: grau, In5: türkis) senkrecht zu  $[20\bar{1}]$  (a) und Einer-Einfachketten aus  $InS_4$ -Tetraedern entlang  $[010]$  (b) in  $RbIn_3S_5$ .

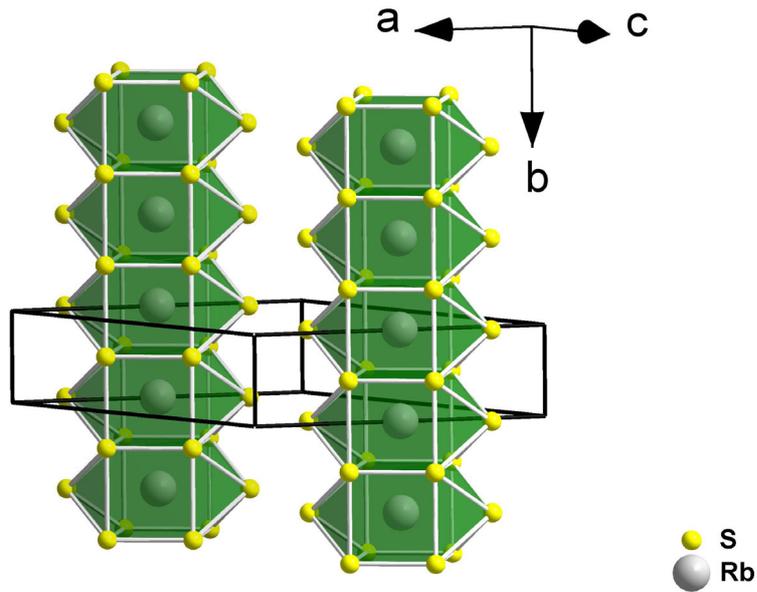


Abbildung 4.51: Verknüpfung der  $Rb_1S_{10}$ -Polyeder in  $RbIn_3S_5$  zu Säulen entlang  $[010]$ .

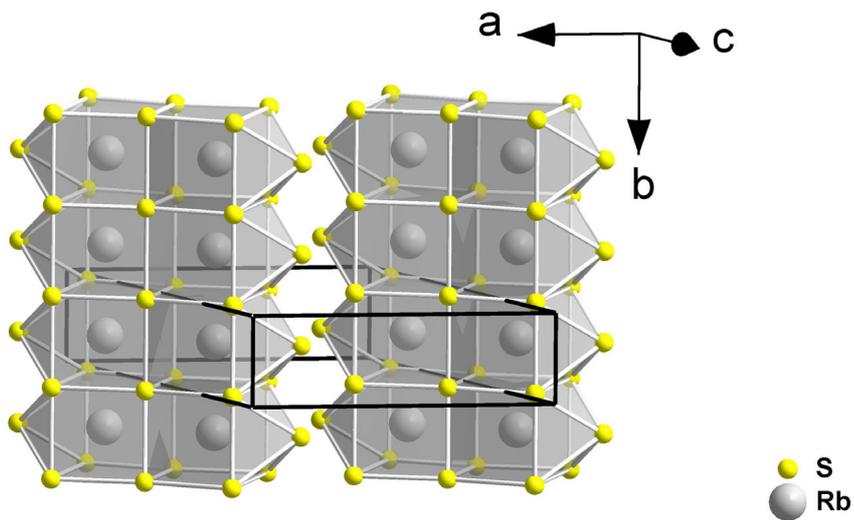


Abbildung 4.52: Verknüpfung von  $Rb_2S_{14}$ -Polyedern in  $RbIn_3S_5$  zu Säulen entlang  $[010]$ .

Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, Koordinationszahlen (CN), Effektive Koordinationszahlen (ECoN) und Mittlere Fiktive Ionenradien (MeFIR) sind in Tabelle 4.32 und Tabelle 4.33 für  $RbIn_3S_5$  bzw.  $CsIn_3S_5$  zusammengestellt.

Tabelle 4.32: Motive der gegenseitigen Zuordnung, Effektive Koordinationszahlen (ECoN) und Mittlere Fiktive Ionenradien (MeFIR) /Å, Koordinationszahlen (CN) und interatomare Abstände /Å innerhalb der Koordinationspolyeder von  $RbIn_3S_5$ .

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MeFIR <sup>a)</sup>
<b>In1</b>	$\frac{2}{2}$ 2.595(4)	–	$\frac{2}{2}$ 2.612(4)	–	–	–	$\frac{1}{1}$ 2.582(4)	$\frac{1}{2}$ 2.638(1)	6	5.99	0.7894
<b>In2</b>	–	–	–	$\frac{4}{2}$ 2.610(4)	–	–	$\frac{2}{1}$ 2.642(4)	–	6	5.99	0.7940
<b>In3</b>	$\frac{1}{1}$ 3.029(6)	$\frac{2}{2}$ 2.568(3)	–	$\frac{1}{1}$ 2.532(6)	–	–	$\frac{2}{2}$ 2.612(3)	–	6	5.40	0.7862
<b>In4</b>	–	$\frac{1}{1}$ 2.475(5)	–	–	$\frac{1}{1}$ 2.477(5)	$\frac{2}{2}$ 2.426(3)	–	–	4	3.99	0.6174
<b>In5</b>	$\frac{1}{1}$ 2.610(5)	–	$\frac{1}{1}$ 2.529(6)	–	$\frac{2}{2}$ 2.541(3)	–	–	$\frac{2}{4}$ 2.8577(9)	6	5.44	0.7898
<b>Rb1</b>	$\frac{2}{1}$ 3.741(6)	$\frac{4}{2}$ 3.598(4)	–	–	$\frac{4}{2}$ 3.619(4)	–	–	–	10	9.93	1.7218
<b>Rb2</b>	–	–	$\frac{2}{2}$ 3.537(6)	$\frac{2}{2}$ 3.447(5)	–	$\frac{4}{4}$ 2×3.569(4) 2×3.689(4)	$\frac{1}{1}$ 3.673	–	9	8.81	1.6720
<b>C.N.</b>	5	5	5	5	5	6	5	6			
<b>ECoN<sup>b)</sup></b>	4.41	4.99	4.98	5.00	4.99	5.85	4.92	5.53			
<b>MeFIR<sup>b)</sup></b>	1.8563	1.8359	1.8249	1.8099	1.8282	1.8769	1.8370	1.9238			

a) nur  $S^{2-}$  als Liganden; b) nur Kationen als LigandenTabelle 4.33: Motive der gegenseitigen Zuordnung, Effektive Koordinationszahlen (ECoN) und Mittlere Fiktive Ionenradien (MeFIR) /Å, Koordinationszahlen (C.N.) und interatomare Abstände /Å innerhalb der Koordinationspolyeder von  $CsIn_3S_5$ .

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	C.N.	ECoN <sup>a)</sup>	MeFIR <sup>a)</sup>
<b>In1</b>	$\frac{2}{2}$ 2.595(2)	–	$\frac{2}{2}$ 2.617(2)	–	–	–	$\frac{1}{1}$ 2.595(2)	$\frac{1}{2}$ 2.6604(7)	6	5.99	0.7919
<b>In2</b>	–	–	–	$\frac{4}{2}$ 2.603(2)	–	–	$\frac{2}{1}$ 2.699(2)	–	6	5.94	0.7970
<b>In3</b>	$\frac{1}{1}$ 3.060(3)	$\frac{2}{2}$ 2.578(2)	–	$\frac{1}{1}$ 2.532(3)	–	–	$\frac{2}{2}$ 2.622(2)	–	6	5.36	0.7881
<b>In4</b>	–	$\frac{1}{1}$ 2.480(3)	–	–	$\frac{1}{1}$ 2.489(3)	$\frac{2}{2}$ 2.427(2)	–	–	4	3.98	0.6185
<b>In5</b>	$\frac{1}{1}$ 2.638(3)	–	$\frac{1}{1}$ 2.516(3)	–	$\frac{2}{2}$ 2.548(2)	–	–	$\frac{2}{4}$ 2.8582(5)	6	5.44	0.7914
<b>Cs1</b>	$\frac{2}{1}$ 3.774(3)	$\frac{4}{2}$ 3.653(2)	–	–	$\frac{4}{2}$ 3.677(2)	–	–	–	10	9.95	1.8266
<b>Cs2</b>	–	–	$\frac{2}{2}$ 3.618(3)	$\frac{2}{2}$ 3.549(3)	–	$\frac{4}{4}$ 2×3.644(2) 2×3.735(2)	$\frac{1}{1}$ 3.689(3)	–	9	8.91	1.7876
<b>C.N.</b>	5	5	5	5	5	6	5	6			
<b>ECoN<sup>b)</sup></b>	4.44	4.97	4.95	4.98	4.92	5.93	4.96	5.77			
<b>MeFIR<sup>b)</sup></b>	1.8525	1.8241	1.8126	1.7990	1.8188	1.8517	1.8425	1.9325			

a) nur  $S^{2-}$  als Liganden; b) nur Kationen als Liganden

## 4.5.4 Tertiärstruktur – Verknüpfung der Struktureinheiten

Die Verknüpfung und Anordnung der Struktureinheiten (s. Sekundärstruktur) von  $RbIn_3S_5$  im dreidimensionalen Kristallverband kann wie folgt beschrieben werden:

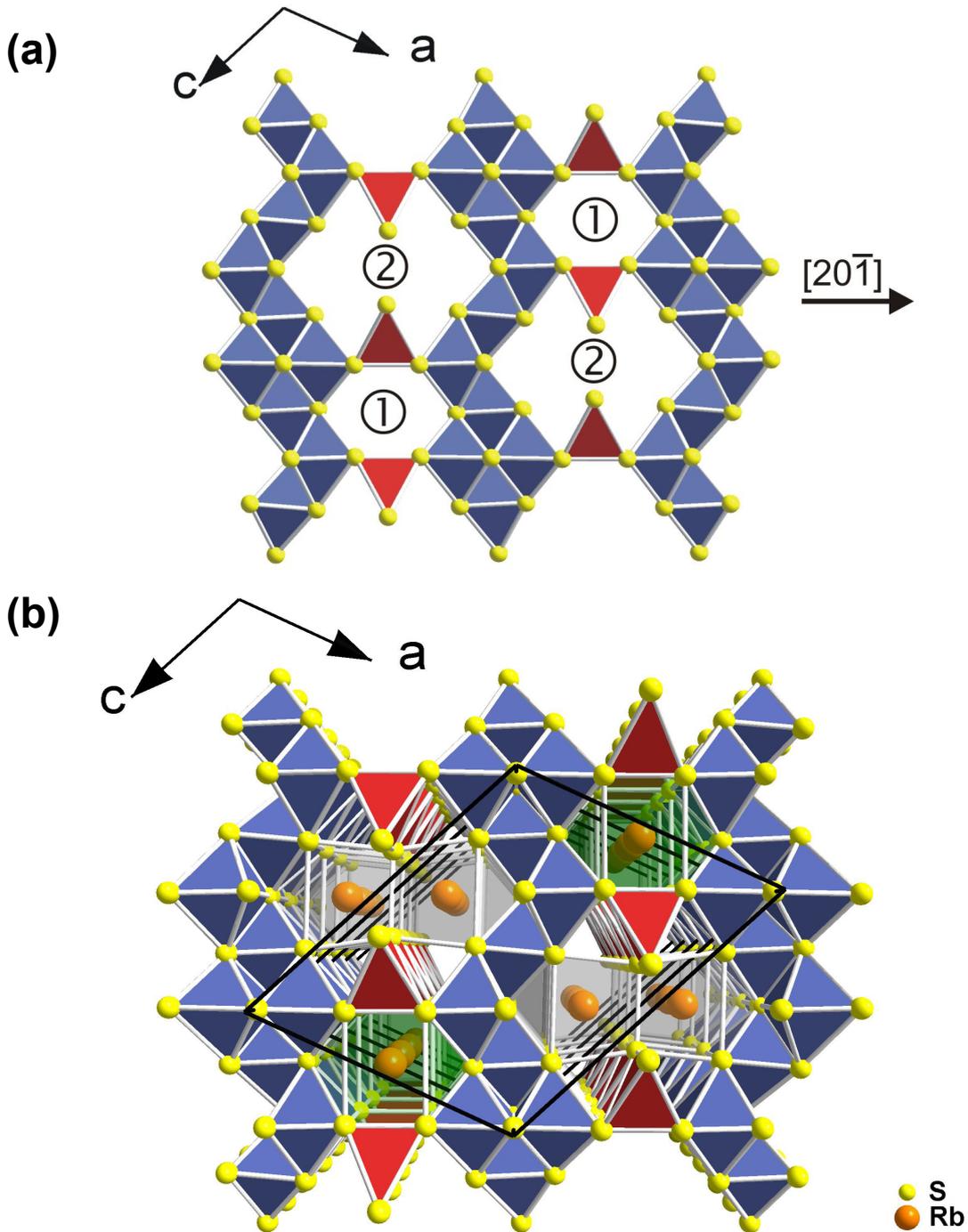


Abbildung 4.53: Indium-Schwefel-Netzwerk aus Oktaederschichten und Tetraederketten der Verbindung  $RbIn_3S_5$  (isotyp:  $CsIn_3S_5$ ) projiziert entlang  $[010]$  (a). Zwei Arten von Kanälen treten auf: In den engeren Kanälen ① befinden sich die Säulen von  $Rb1S_{10}$ - ( $Cs1S_{10}$ )-Polyedern und in den breiteren Kanälen ② erstrecken sich die  $Rb2_2S_{14}$ - ( $Cs2_2S_{14}$ )-Polyedersäulen (b: perspektivische Darstellung).

Die senkrecht zu  $[20\bar{1}]$  verlaufenden zweidimensionalen Oktaederschichten<sup>11</sup> sind mit den Tetraederketten (Einereinfachketten entlang  $[010]$ ) verknüpft und bilden ein dreidimensionales Indium-Schwefel-Netzwerk mit zwei Arten von Kanälen entlang  $[010]$  (vgl. Abbildung 4.53). In diesen Kanälen sind die Säulen der beiden Rubidium-Schwefel-Polyeder lokalisiert. In dem engeren Kanal erstrecken sich die Säulen aus  $Rb_1S_{10}$ -Polyedern, der breitere Kanal erfasst die Säulen aus  $Rb_2S_{14}$ -Polyedern.

---

<sup>11</sup> Die in  $MIn_3S_5$  ( $M = Rb, Cs$ ) auftretenden  $InS_6$ -Koordinationspolyeder sind im strengen Sinne der Definition platonischer Körper keine Oktaeder und wurden zur Verdeutlichung der Abweichung vom Ideal bislang als „oktaederähnlich“ bezeichnet. Zur Vereinfachungen sollen im Folgenden auch die oktaederähnlichen Polyeder als Oktaeder bezeichnet werden. Gleiches soll auch für alle weiteren Polyeder (Tetraeder, Würfel, Kuboktaeder) gelten, die mehr oder weniger stark von dem entsprechenden regulären Körper abweichen.

#### 4.6 Strukturbeschreibung – Teil II: *Kubisch dichteste Kugelpackung (kdP)*

Neben einer Analyse der Koordinationspolyeder der Kationen, wie sie im vorhergehenden Kapitel vorgestellt wurde, sollte in neuen Strukturtypen auch die Topologie der Anionen (Anionenteilstruktur) untersucht werden. Im Falle der hier vorgestellten Festkörper  $MIn_3S_5$  ( $M = Rb, Cs$ ) zeigt sich, dass S8 in der 1. Koordinationssphäre von 12 Schwefelatomen in Form eines nur leicht verzerrten Kuboktaeders umgeben ist. Die Koordinationssphären aller weiteren kristallographisch unabhängigen Schwefel-Anionen lassen nur mehr oder weniger große Fragmente einer kuboktaedrischen Koordination erkennen. Eine Analyse interatomarer Abstände, zusätzlich zwischen Anionen und Kationen, zeigt schnell, dass sich diese Fragmente mit den Alkalimetall-Kationen zu vollständigen, mehr oder weniger verzerrten Kuboktaedern ergänzen. Ebenso wie bei den Koordinationssphären der Anionen finden sich auch bei den beiden bereits diskutierten Polyedern der Alkalimetall-Kationen,  $M1S_{10}$  und  $M2S_9$  (s.o.), zwei bzw. drei Alkalimetall-Kationen zur Vervollständigung der kuboktaedrischen Koordinationssphäre (vgl. Abbildung 4.54). Damit sind sowohl die beiden Alkalimetall-Kationen, als auch alle acht kristallographisch unabhängigen Schwefel-Anionen kuboktaedrisch<sup>11</sup> koordiniert. In Tabelle 4.34 sind die mehr oder weniger verzerrten Kuboktaeder für  $RbIn_3S_5$  und die jeweiligen Zentralatom-Ligand-Abstände für beide Festkörper zusammengestellt.

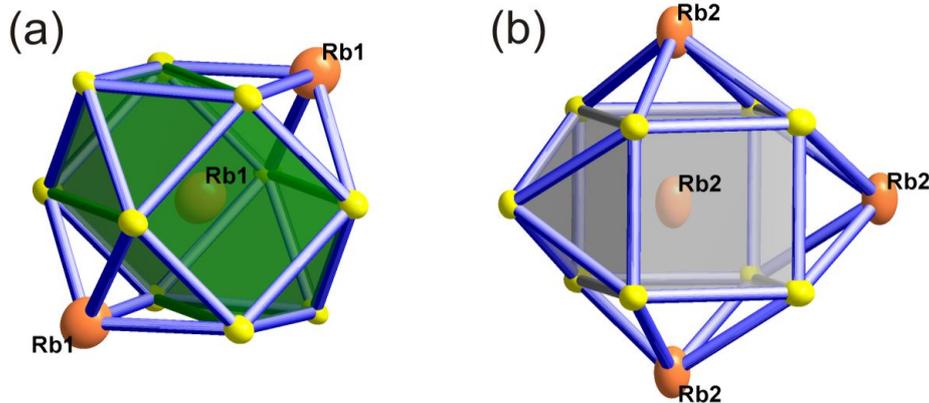


Abbildung 4.54: Darstellung der Erweiterung des  $Rb1S_{10}^-$  und  $Rb2S_9$ -Polyeders zu einem kuboktaederähnlichen  $Rb1@(S_{10}Rb_2)$ - (a) bzw.  $Rb2@(S_9Rb_3)$ -Polyeder (b).

Tabelle 4.34: Zentralatom-Ligand-Abstände /Å und Koordinationspolyeder der kristallographisch unabhängigen Schwefel-Anionen und Alkalimetall-Kationen in  $MIn_3S_5$  ( $M = Rb, Cs$ ).

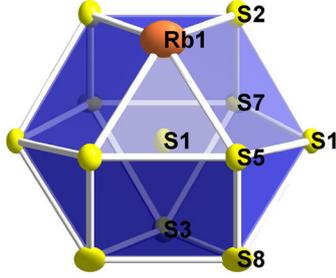
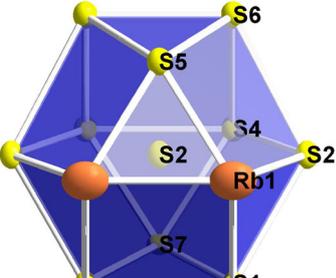
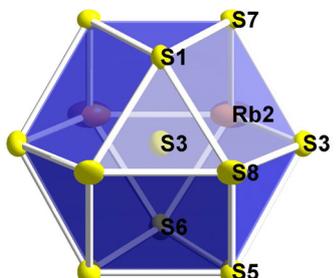
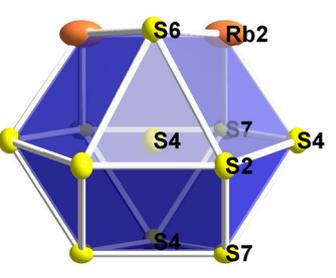
	$RbIn_3S_5$			$CsIn_3S_5$		
	<b>S1</b>	–S3 (1×)	3.59(1)	–S3 (1×)	3.570(4)	
		–S5 (2×)	3.618(6)	–S5 (2×)	3.641(3)	
		–S8 (2×)	3.622(4)	–S8 (2×)	3.648(3)	
		–S7 (2×)	3.651(6)	–S7 (2×)	3.677(3)	
		–Rb1 (1×)	3.741(6)	–Cs1 (1×)	3.774(3)	
		–S1 (2×)	3.7700(2)	–S1 (2×)	3.791(3)	
		–S2 (2×)	3.822(6)	–S2 (2×)	3.853(4)	
		∅	3.691	∅	3.717	
	<b>S2</b>	–S7 (1×)	3.496(6)	–S7 (1×)	3.502(3)	
		–S5 (1×)	3.522(8)	–S5 (1×)	3.611(4)	
		–Rb1 (2×)	3.598(4)	–Cs1 (2×)	3.652(2)	
		–S2 (2×)	3.7700(2)	–S2 (2×)	3.7909(2)	
		–S1 (2×)	3.822(6)	–S1 (2×)	3.853(4)	
		–S4 (2×)	4.019(7)	–S4 (2×)	4.011(3)	
		–S6 (2×)	4.163(5)	–S6 (2×)	4.146(3)	
		∅	3.814	∅	3.835	
	<b>S3</b>	–Rb2 (2×)	3.537(6)	–S1 (1×)	3.570(4)	
		–S1 (1×)	3.587(6)	–Cs2 (2×)	3.618(3)	
		–S8 (2×)	3.657(6)	–S8 (2×)	3.644(3)	
		–S3 (2×)	3.7700(2)	–S3 (2×)	3.7909(2)	
		–S7 (2×)	3.812(6)	–S7 (2×)	3.839(4)	
		–S5 (2×)	3.921(7)	–S5 (2×)	3.914(3)	
		–S6 (1×)	3.934(8)	–S6 (1×)	4.001(3)	
		∅	3.743	∅	3.765	
	<b>S4</b>	–Rb2 (2×)	3.447(5)	–Cs2 (2×)	3.549(3)	
		–S4 (1×)	3.61(1)	–S4 (1×)	3.567(5)	
		–S7 (2×)	3.627(6)	–S7 (2×)	3.651(3)	
		–S4 (2×)	3.7700(2)	–S4 (2×)	3.7909(2)	
		–S7 (2×)	3.799(6)	–S7 (2×)	3.845(3)	
		–S6 (1×)	3.886(7)	–S6 (1×)	3.901(3)	
		–S2 (2×)	4.019(7)	–S2 (2×)	4.011(3)	
		∅	3.735	∅	3.764	

Tabelle 4.34: Fortsetzung

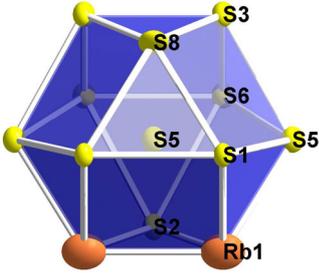
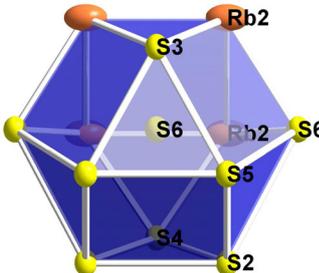
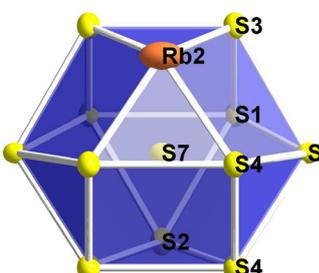
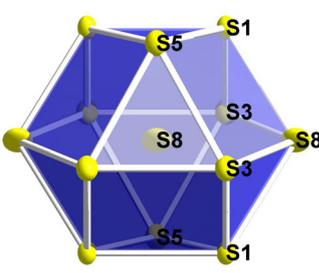
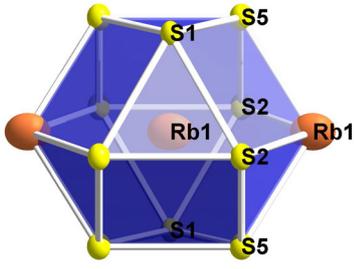
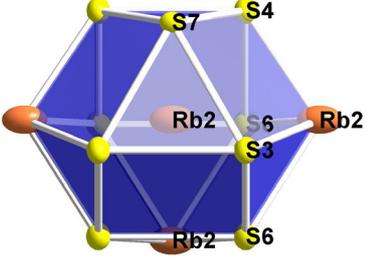
	$RbIn_3S_5$			$CsIn_3S_5$		
	<b>S5</b>	–S2 (1×)	3.522(8)	–S2 (1×)	3.611(4)	
		–S1 (2×)	3.618(6)	–S1 (2×)	3.641(3)	
		–Rb1 (2×)	3.619(4)	–Cs1 (2×)	3.677(2)	
		–S5 (2×)	3.7700(2)	–S5 (2×)	3.7909(2)	
		–S8 (1×)	3.835(5)	–S8 (1×)	3.826(3)	
		–S3 (2×)	3.921(7)	–S3 (2×)	3.914(3)	
		–S6 (2×)	4.164(4)	–S6 (2×)	4.159(3)	
		∅	3.795	∅	3.817	
	<b>S6</b>	–Rb2 (2×)	3.569(4)	–Cs2 (2×)	3.645(2)	
		–Rb2 (2×)	3.689(4)	–Cs2 (2×)	3.735(2)	
		–S6 (2×)	3.7700(2)	–S6 (2×)	3.7909(2)	
		–S4 (1×)	3.886(7)	–S4 (1×)	3.901(3)	
		–S3 (1×)	3.934(8)	–S3 (1×)	4.001(4)	
		–S2 (2×)	4.163(5)	–S2 (2×)	4.146(3)	
		–S5 (2×)	4.164(4)	–S5 (2×)	4.159(3)	
		∅	3.878	∅	3.905	
	<b>S7</b>	–S2 (1×)	3.496(6)	–S2 (1×)	3.502(3)	
		–S4 (2×)	3.627(6)	–S4 (2×)	3.651(3)	
		–S1 (2×)	3.651(6)	–S1 (2×)	3.677(3)	
		–Rb2 (1×)	3.675(5)	–Cs2 (1×)	3.689(3)	
		–S7 (2×)	3.7700(2)	–S7 (2×)	3.7909(2)	
		–S4 (2×)	3.799(6)	–S3 (2×)	3.839(4)	
		–S3 (2×)	3.812(6)	–S4 (2×)	3.845(3)	
		∅	3.707	∅	3.733	
	<b>S8</b>	–S1 (4×)	3.622(4)	–S3 (4×)	3.644(3)	
		–S3 (4×)	3.657(6)	–S1 (4×)	3.648(3)	
		–S8 (2×)	3.7700(2)	–S8 (2×)	3.7909(2)	
		–S5 (2×)	3.835(5)	–S5 (2×)	3.826(3)	
		∅	3.694	∅	3.700	

Tabelle 4.34: Fortsetzung

	$RbIn_3S_5$			$CsIn_3S_5$		
	<b>M1</b>	–S2	(4×) 3.598(4)	–S2	(4×) 3.653(2)	
		–S5	(4×) 3.619(4)	–S5	(4×) 3.677(2)	
		–S1	(2×) 3.741(6)	–S1	(2×) 3.774(3)	
		–Rb1	(2×) 3.7700(2)	–Cs1	(2×) 3.7909(2)	
		∅	3.658	∅	3.704	
	<b>M2</b>	S4	(2×) 3.447(5)	S4	(2×) 3.549(3)	
		S3	(2×) 3.537(6)	S3	(2×) 3.618(3)	
		S6	(2×) 3.569(4)	S6	(2×) 3.644(2)	
		S7	(1×) 3.675(5)	S7	(1×) 3.689(3)	
		S6	(2×) 3.689(4)	S6	(2×) 3.735(2)	
		Rb2	(2×) 3.7700(2)	Cs2	(2×) 3.7909(2)	
		Rb2	(1×) 4.703(2)	Cs2	(1×) 4.678(4)	
		∅	3.700	∅	3.753	

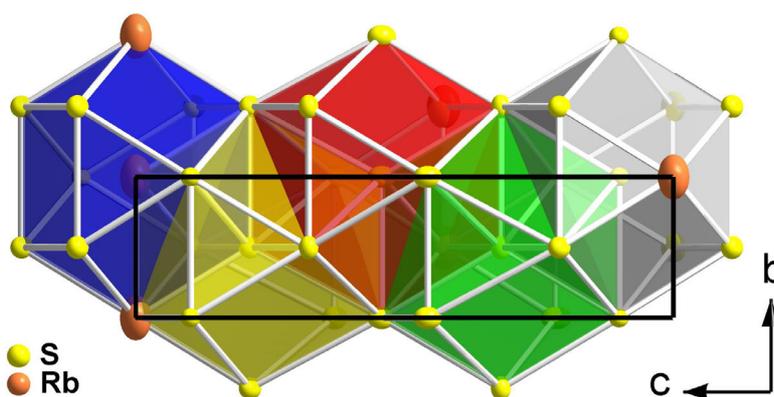
Inwieweit diese von einem idealen archimedischen Kuboktaeder abweichen ist in Tabelle 4.35 aufgelistet. Hier ist jeweils der Abstandsbereich zwischen kürzestem und längstem Zentralatom-Ligand-Abstand und ihre Differenz  $\Delta d$ , sowie der Unterschied ( $\Delta\Delta d$ ) dieser Differenzen zwischen Rubidium- und Cäsium-Verbindung aufgeführt. Zwischen entsprechenden Polyedern der beiden isotypen Festkörpern werden bezüglich der Abstandsbereiche erwartungsgemäß nur kleinere Unterschiede beobachtet und demzufolge zeigen auch jeweils die Differenzen  $\Delta d$  vergleichbare Werte. Die Differenzwerte  $\Delta d$  von  $RbIn_3S_5$  sind bis auf diejenigen der beiden Polyeder um S1 und S7 größer als entsprechende Werte bei  $CsIn_3S_5$  (vgl.  $\Delta\Delta d$ ). Damit sind die Koordinationssphären der Schwefel-Anionen und Alkalimetall-Kationen im Falle der Cäsium-Verbindung einer idealen archimedischen Kuboktaederkoordination ähnlicher als bei  $RbIn_3S_5$ . Auffällig bei beiden Substanzen sind die großen Differenzen zwischen den Zentralatom-Ligand-Abständen im Falle der  $M_2@(S_9M_3)$ -Polyeder ( $M = Rb, Cs$ ) von 1.25 Å bzw. 1.13 Å.

Tabelle 4.35: Abstandsbereiche und Differenzen der kuboktaederähnlichen Polyeder der Schwefel-Anionen und Alkalimetall-Kationen in  $RbIn_3S_5$  und  $CsIn_3S_5$ .

Polyeder	$RbIn_3S_5$		$CsIn_3S_5$		$\Delta\Delta d^\dagger$ /Å
	Abstandsbereich $d_{\min} - d_{\max}$ /Å	Differenz $\Delta d_{Rb}^\#$ /Å	Abstandsbereich $d_{\min} - d_{\max}$ /Å	Differenz $\Delta d_{Cs}^\#$ /Å	
S1@(S <sub>11</sub> M)	3.59 – 3.82	0.23	3.57 – 3.85	0.28	0.05
S2@(S <sub>10</sub> M <sub>2</sub> )	3.50 – 4.16	0.66	3.50 – 4.15	0.65	-0.01
S3@(S <sub>10</sub> M <sub>2</sub> )	3.54 – 3.93	0.39	3.57 – 4.00	0.43	0.04
S4@(S <sub>10</sub> M <sub>2</sub> )	3.45 – 4.02	0.57	3.55 – 4.01	0.46	-0.11
S5@(S <sub>10</sub> M <sub>2</sub> )	3.52 – 4.16	0.64	3.61 – 4.16	0.55	-0.09
S6@(S <sub>8</sub> M <sub>4</sub> )	3.57 – 4.16	0.59	3.65 – 4.16	0.51	-0.08
S7@(S <sub>11</sub> M)	3.50 – 3.81	0.31	3.50 – 3.85	0.35	0.04
S8@(S <sub>12</sub> )	3.62 – 3.84	0.22	3.64 – 3.83	0.19	-0.03
M1@(S <sub>10</sub> M <sub>2</sub> )	3.60 – 3.77	0.17	3.65 – 3.79	0.14	-0.03
M2@(S <sub>9</sub> M <sub>3</sub> )	3.45 – 4.70	1.25	3.55 – 4.68	1.13	-0.12

<sup>#</sup>  $\Delta d = d_{\max} - d_{\min}$ ;  $M = (Rb, Cs)$ ; <sup>†</sup>  $\Delta\Delta d = \Delta d_{Cs} - \Delta d_{Rb}$

Die kuboktaederähnliche Koordination sämtlicher Schwefel- und Alkalimetall-Ionen, die gegenseitige Durchdringung dieser Polyeder, sowie ihre annähernd gleiche Orientierung innerhalb der Elementarzelle (vgl. Abbildung 4.55), lassen auf eine *kubisch dichteste Packung (ccp)* der beiden Atomsorten schließen. Dies alleine ist aber kein hinreichender Beweis für eine entsprechende Topologie, vielmehr muss weiterhin geprüft werden, ob eine gemeinsame kubisch *F*-zentrierte Anordnung von  $S^{2-}$  und  $M^+$  ( $M = Rb, Cs$ ) vorliegt und damit hexagonal dicht gepackte Schichten senkrecht zu den vier dreizähligen Achsen des Würfels auftreten (vgl. Abbildung 4.56).

Abbildung 4.55: Eine Auswahl sich durchdringender kuboktaederähnlicher Polyeder in  $RbIn_3S_5$ .

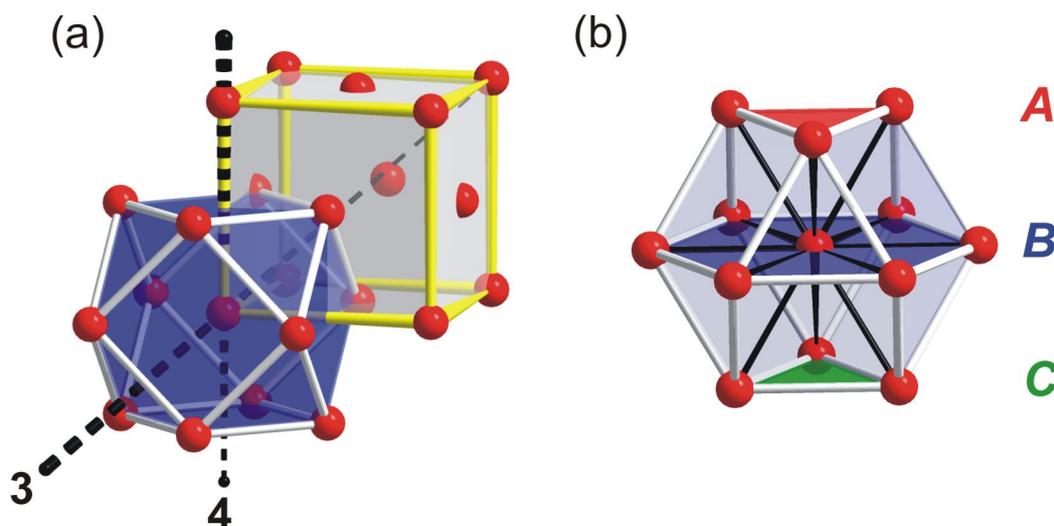


Abbildung 4.56: (a) Charakteristische Strukturbausteine einer kubisch dichtesten Kugelpackung (ccp). Die Anordnung der Kugeln ist kubisch flächenzentriert (gelbe Zellkanten). Das Koordinationspolyeder ist ein Kuboktaeder (blau). Die Stapelrichtung der hexagonalen Schichten verläuft in Richtung der Raumdiagonalen des Würfels (3). Eine vierzählige Achse (4) des Würfels ist markiert. (b) Stapelfolge (ABC...) der kubisch dichtesten Kugelpackung.

Tatsächlich kann eine derartige Anordnung der Ionen beobachtet werden, wie die Projektionen der Kristallstruktur von  $RbIn_3S_5$  entlang  $[111]^{12}$  in Abbildung 4.57 zeigen. Der dreidimensional periodische Aufbau der Kristallstruktur aus mehr oder weniger verzerrten  $F$ -zentrierten Würfeln ist eindeutig zu erkennen. Damit lassen sich auch die hexagonal dicht gepackten Schichten der kubisch dichtesten Packung nachweisen. In Abbildung 4.59 sind jeweils die Schichten senkrecht zu den Richtungen der vier „dreizähligen Achsen“ der *pseudo*-kubischen  $F$ -zentrierten Zellen dargestellt. Die Schichten enthalten alle sowohl Schwefel-Anionen als auch Alkalimetall-Kationen und weichen nur geringfügig von idealen hexagonal dicht gepackten Schichten ab. Die entsprechenden Richtungen im monoklinen Kristallsystem stimmen annähernd mit den Richtungen  $[161]$ ,  $[701]$ ,  $[\bar{1}05]$  und  $[1\bar{6}1]$  überein. Diese Angaben können nur Näherungsweise getroffen werden, da sich die  $F$ -zentrierten Würfel aufgrund von Verzerrungen geringfügig unterscheiden. Somit können im monoklinen Kristallsystem für die „dreizähligen Achsen“ der *pseudo*-kubischen  $F$ -zentrierten Zelle keine eindeutigen Richtungen festgelegt werden. Die hier angegebenen Richtungen sind Mittelwerte mit möglichst kleinem Index. In Abbildung 4.60 sind zusätzlich, zur Verdeutlichung der kubisch  $F$ -zentrierten Anordnung der Alkalimetall- und Schwefel-Ionen, Projektionen entlang der „vierzähligen Achsen“ des „Würfels“ abgebildet. Es ist jeweils nur eine Schicht dargestellt. Die entsprechenden Richtungen im monoklinen Kristallsystem stimmen annähernd (s.o.) mit den Richtungen  $[101]$ ,  $[29\bar{1}]$  und  $[2\bar{9}1]$  überein.

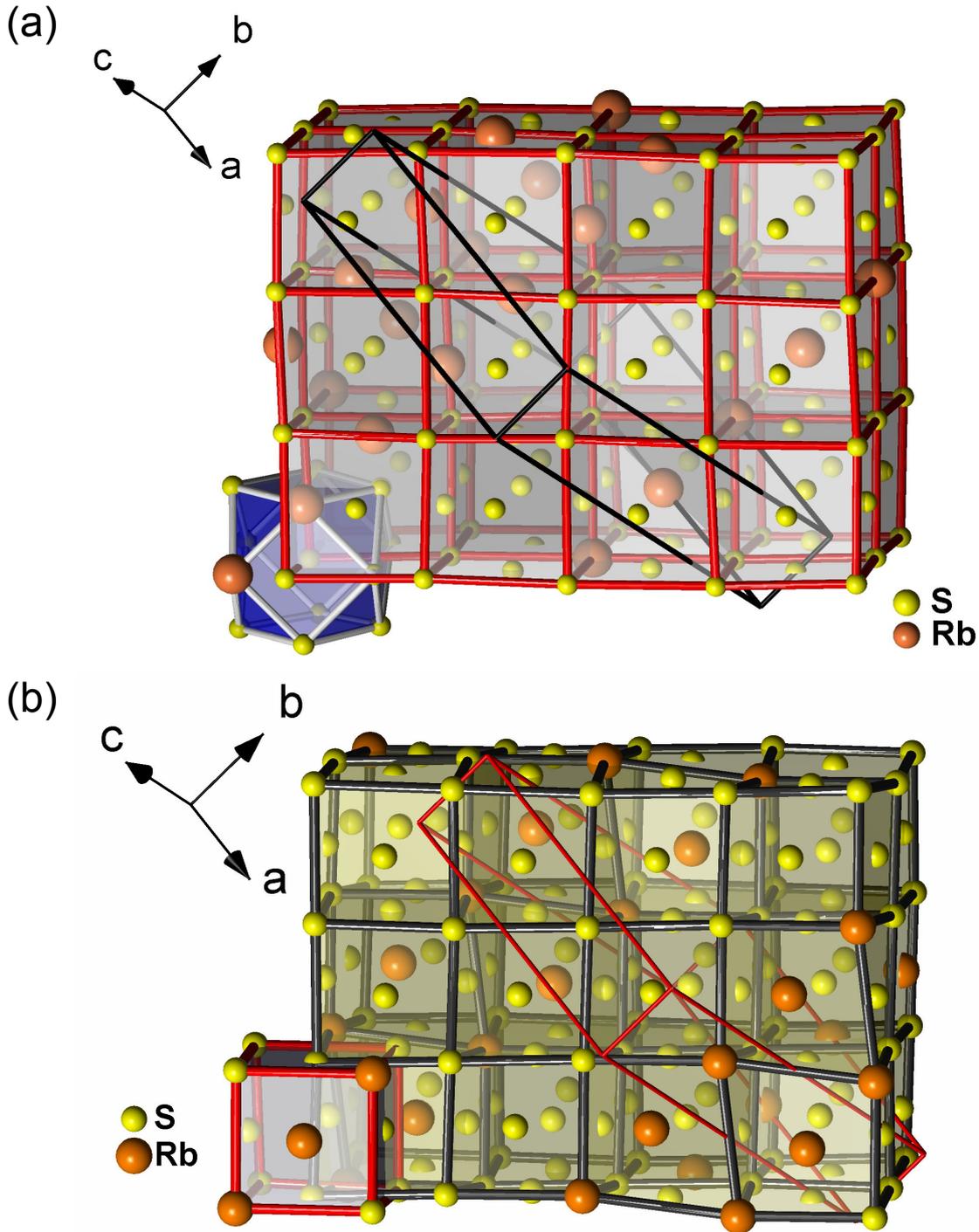


Abbildung 4.57: Projektionen der Kristallstruktur von  $RbIn_3S_5$  entlang  $[111]$ <sup>12</sup>. Es sind nur die Rubidium- und Schwefel-Atome dargestellt. Die beiden Atomsorten bilden zusammen ein verzerrtes kubisch flächenzentriertes Gitter. (a) Der Zusammenhang zur kubisch dichtesten Kugelpackung ist exemplarisch anhand einer „kuboktaedrischen“ Koordinationssphäre (blau) verdeutlicht. Die monokline Elementarzelle von  $RbIn_3S_5$  ist schwarz eingefügt. (b) Eine alternative Anordnung des *pseudo*-kubisch F-zentrierten Gitters.

<sup>12</sup> Die Richtung bezieht sich auf die monokline Elementarzelle von  $RbIn_3S_5$ .

Die Schwefel-Anionen und Alkalimetall-Kationen bilden somit gemeinsam eine „*kubisch dichteste Packung*“. Die relativ geringe Abweichung von der idealen ccp-Anordnung kann anhand von simulierten Pulverdiffraktogrammen verdeutlicht werden:

Hierzu wurde zunächst ein Pulverdiffraktogramm berechnet, das ausschließlich auf den Atompositionen der Cäsium- und Schwefelatome von  $CsIn_3S_5$  mit identischen Atomformfaktoren basiert. Raumgruppe und Gitterparameter wurden beibehalten. Das resultierende Pulverdiffraktogramm ist einem simulierten Pulverdiffraktogramm einer idealen ccp-Anordnung ( $Fm\bar{3}m$ ) von Atomen gegenübergestellt. Die gewählte Gitterkonstante  $a = 5.33 \text{ \AA}$  entspricht im Mittel den Dimensionen der *pseudo*-kubischen  $F$ -zentrierten Zelle in  $CsIn_3S_5$ . Diese wurde zunächst abgeschätzt und anschließend durch Variation von vergleichbaren Reflexpositionen der beiden Diffraktogramme angepasst.

Die gute Übereinstimmung der beiden Diffraktogramme (vgl. Abbildung 4.58) verdeutlicht die Ähnlichkeit der Cs-S-Teilstruktur in  $CsIn_3S_5$  mit der idealen ccp-Anordnung.

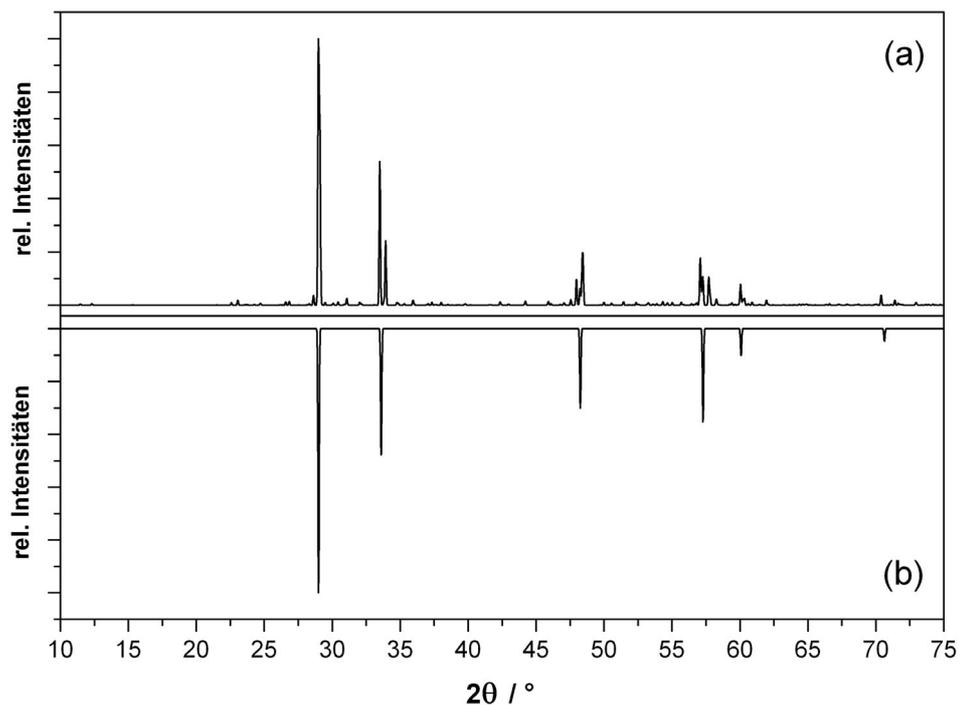


Abbildung 4.58: Berechnetes Pulverdiffraktogramm von „ $CsIn_3S_5$ “ unter Vernachlässigung der Indiumatome und unter Verwendung identischer Atomformfaktoren für Cäsium und Schwefel (a). Pulverdiffraktogramm einer ideal dichtest gepackten Struktur ( $a = 5.33 \text{ \AA}$ ) (b).

Im Falle der Rubidiumverbindung ergibt sich ein vergleichbares Diffraktogramm. Für die Gitterkonstante wurde hierbei  $a = 5.27 \text{ \AA}$  ermittelt.

Die Ausbildung einer dichtesten Packung aus unterschiedlichen Atomsorten ist nur möglich, wenn einander ähnliche Atome bzw. Ionen kombiniert werden. Vergleicht man die *effektiven Ionenradien*

[32] der am Aufbau der dichtesten Packung in  $RbIn_3S_5$  und  $CsIn_3S_5$  beteiligten Ionen, so zeigt sich, dass das  $S^{2-}$ -Ion ( $r_{\text{Ion}}(S^{2-}, \text{CN } 6) = 1.70 \text{ \AA}$ ) nur  $0.04 \text{ \AA}$  größer als ein  $Rb^+$ -Ion ( $r_{\text{Ion}}(Rb^+, \text{CN } 6) = 1.66 \text{ \AA}$ ) und  $0.11 \text{ \AA}$  kleiner als ein  $Cs^+$ -Ion ( $r_{\text{Ion}}(Cs^+, \text{CN } 6) = 1.81 \text{ \AA}$ ) ist. Die Ausdehnung dieser Ionen ist demnach sehr ähnlich und die Ausbildung einer dichtesten Packung sollte begünstigt sein.

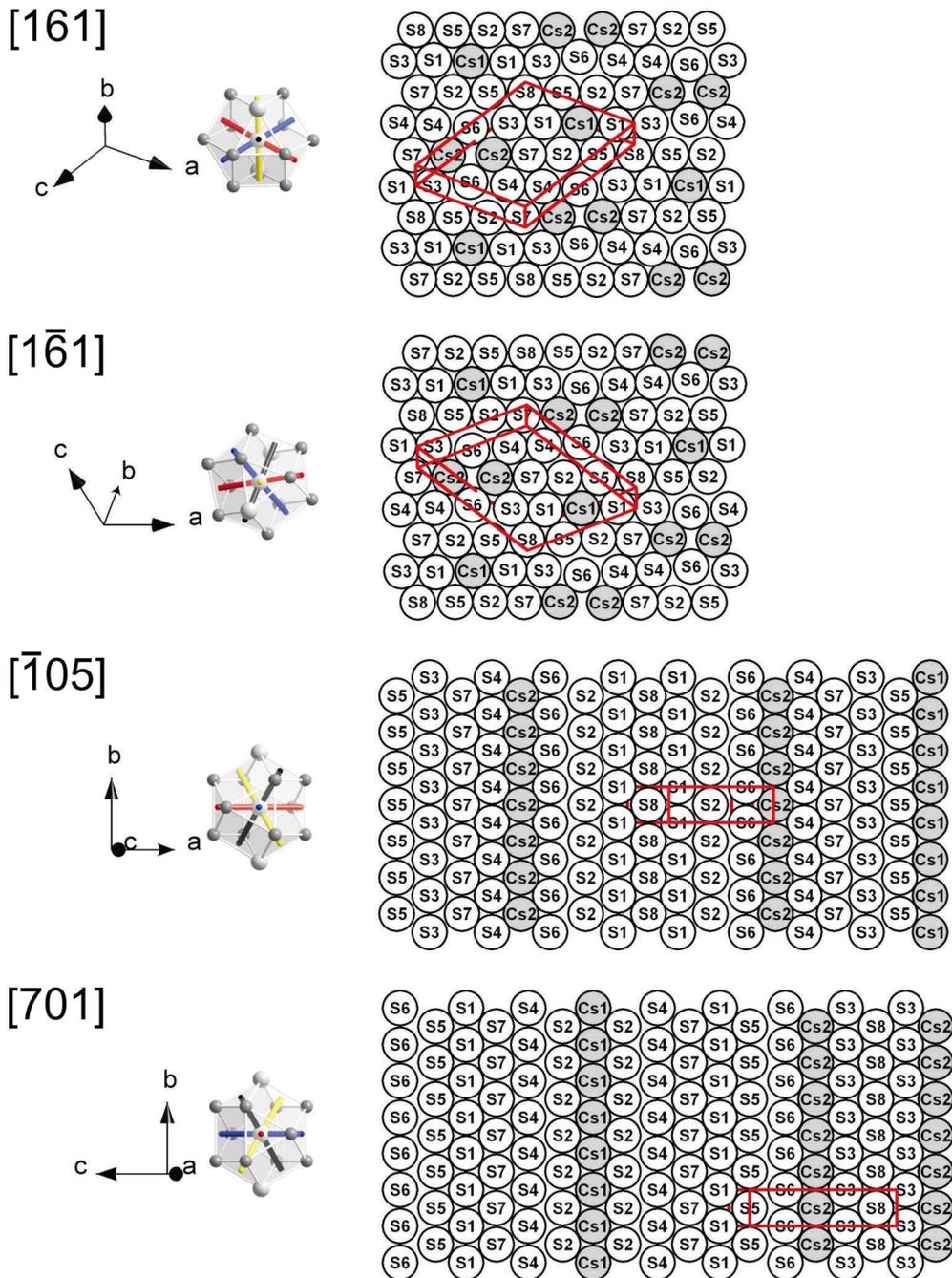


Abbildung 4.59: Hexagonal dicht gepackte Schichten in  $CsIn_3S_5$ . Zur Orientierung und zur Unterscheidung der Richtungen der vier dreizähligen Achsen des Koordinationspolyeders der kubisch dichtesten Kugelpackung (Kuboktaeder) sind diese Achsen jeweils in einem zusätzlichen Kuboktaeder farbig hervorgehoben (schwarz: [161], gelb: [ $\bar{1}6\bar{1}$ ], blau: [ $\bar{1}05$ ], rot: [701]). Die angegebenen Richtungen beziehen sich auf die monokline Elementarzelle (rot) von  $MIn_3S_5$ .

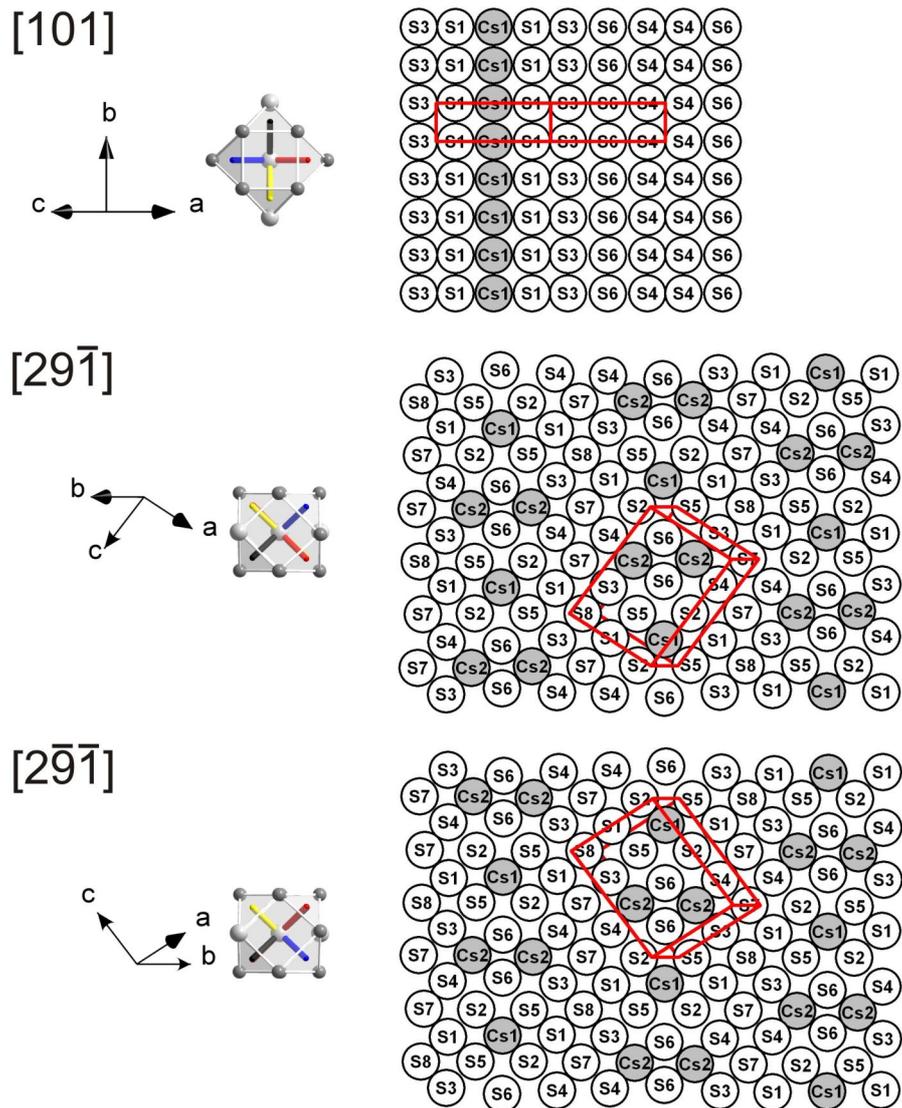


Abbildung 4.60: Projektionen der Kristallstruktur von  $CsIn_3S_5$  entlang der drei „vierzähligen Achsen“ des  $F$ -zentrierten *pseudo*-Würfels.

Da die Alkalimetall-Kationen und Schwefel-Anionen gemeinsam *pseudo*-kubisch  $F$ -zentriert angeordnet sind, müssen sich die verbleibenden Indium-Kationen auf die Oktaeder- und Tetraederlücken der „kubisch dichtesten Packung“ verteilen. Auf Basis dieser Beschreibung lässt sich der Anteil der besetzten Oktaeder- und/oder Tetraederlücken der monoklinen Elementarzelle ableiten:

Zunächst muss die Gesamtzusammensetzung pro Elementarzelle ermittelt werden. Diese kann einfach durch Multiplikation der Summenformel  $MIn_3S_5$  (eine Formeleinheit) mit  $Z = 3$  berechnet werden. Eine monokline Elementarzelle enthält somit 3 Alkalimetall-Kationen, 15 Schwefel-Anionen und 9 Indium-Kationen ( $3 \times MIn_3S_5 \rightarrow S_{15}M_3In_9$ ).

Auf  $N$  Kugeln einer kubisch dichtesten Kugelpackung kommen  $N$  Oktaederlücken und  $2N$  Tetraederlücken. Die monokline Elementarzelle umfasst einen Bereich der „kubisch dichtesten Packung“ mit 18 Atomen ( $15 \times S + 3 \times M \rightarrow N = 18$ ) und damit auch 18 Oktaederlücken und  $2 \times 18 = 36$  Tetraederlücken.

Aus der Einkristallstrukturanalyse von  $MIn_3S_5$  ist ersichtlich, dass 7 der 9 Indium-Atome in der Elementarzelle „oktaedrisch“ und 2 „tetraedrisch“ koordiniert sind. Damit sind 7 der 18 Oktaederlücken und 2 der 36 Tetraederlücken der monoklinen Elementarzelle besetzt.

Diese Angaben beziehen sich auf die monokline Elementarzelle. Zur Verdeutlichung der Verteilung der besetzten und unbesetzten Oktaeder- und Tetraederlücken in der Kristallstruktur soll aber die *pseudo*-kubisch  $F$ -zentrierte Beschreibung dienen, da hier eine anschauliche und eindeutige Zuordnung der Lücken möglich ist. In dem repräsentativen Ausschnitt der Kristallstruktur in Abbildung 4.61 (Projektion entlang  $[111]$ ) sind hierzu die *pseudo*-kubischen  $F$ -zentrierten Zellen, sowie die von Indium besetzten Oktaeder- und Tetraederlücken eingefügt<sup>13</sup>. Es zeigt sich, dass sich die Kristallstruktur vollständig aus vier verschiedenen *pseudo*-kubischen  $F$ -zentrierten Zellen aufbaut. Diese sind zusätzlich einzeln in Abbildung 4.61 (①-④) mit den jeweilig besetzten Lücken dargestellt.

Das Auftreten einer gemeinsamen „kubisch dichtesten Anordnung“ der Alkalimetall- und Schwefel-Atome in  $MIn_3S_5$  gibt Anlass zur Untersuchung der Raumerfüllung RE.

Die Raumerfüllung ist das Verhältnis von *gefülltem Volumen* zu *Gesamtvolumen* (1) und berechnet sich unter Annahme kugelförmiger Atome gemäß (2).

$$RE = \frac{\text{(gefülltes Volumen)}}{\text{Gesamtvolumen}} \quad (1)$$

$$RE = \frac{4\pi}{3 \cdot V} \sum_i (Z_i \cdot r_i^3) \quad (2)$$

$V$  = Volumen der Elementarzelle

$r_i$  = Radius der  $i$ -ten Kugelsorte

$Z_i$  = Anzahl der Kugeln der  $i$ -ten Sorte in der Elementarzelle

---

<sup>13</sup> Der Ursprung der *pseudo*-kubischen „Elementarzelle“ entspricht dem der Abbildung 4.57b.

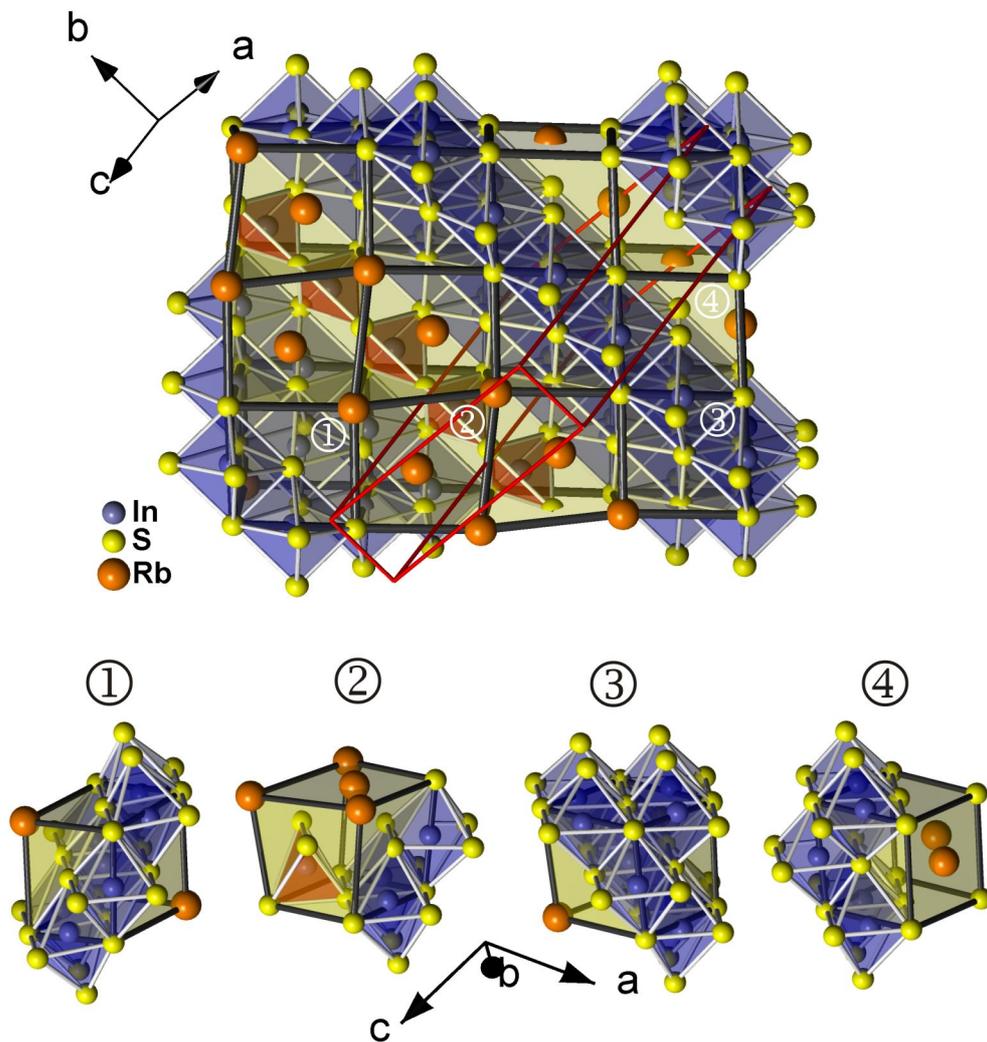


Abbildung 4.61: Repräsentativer Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  mit *Pseudo*-kubischen *F*-zentriertem Kristallgitter (schwarze Zellkanten) und Koordinationspolyeder der 1. Koordinationssphäre von Indium in der Projektion entlang  $[111]$  (oben). Die Gesamtstruktur setzt sich aus vier mehr oder weniger stark verzerrten kubischen Zellen mit unterschiedlich durch Indium besetzten Oktaeder- und Tetraederlücken zusammen.

Als Beispiel ist die Berechnung der Raumerfüllung RE für  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  in Tabelle 4.36 aufgeführt. Für die Kugelradien  $r$  der verschiedenen Kugelsorten  $i$  wurden die mit dem MAPLE-Programm [83] berechneten *mittleren fiktiven Ionenradien* ( $n$ -MeFIR) [82] der einzelnen Atomsorten gewählt.

Damit ergibt sich für die Gesamtstruktur von  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  eine Raumerfüllung von 71.1 %; für die Gesamtstruktur von  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  wird eine Raumerfüllung von 70.5 % berechnet.

Diese Werte beinhalten auch den Raumbedarf der Indiumatome, die Oktaeder- und Tetraederlücken der „kubisch dichtesten Packung“ besetzen.

Damit eignen sich diese Werte nicht, um eine Aussage über die Qualität der gemeinsamen

„kubisch dichtesten Packung“ von Alkalimetall- und Schwefelatomen in  $MIn_3S_5$  zu treffen. Hierzu muss die jeweilige Raumerfüllung unter Vernachlässigung der Indiumatome ermittelt werden. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 4.37 zusammengefasst. Die Werte der Raumerfüllung sind mit 68.6 % und 68.1 % für die Alkalimetall-Schwefel-Teilstrukturen der Rubidium- bzw. Cäsium-Verbindung nur geringfügig verschieden. Diese Werte sind erwartungsgemäß niedriger als die Raumerfüllung einer ideal dichtesten Kugelpackung (74.05 %), kommen diesem Wert allerdings sehr nahe, so dass ein Vergleich mit einer ccp-Anordnung gestattet ist.

Tabelle 4.36: Berechnung der Raumerfüllung (RE) am Beispiel von  $RbIn_3S_5$ .

Atom	Wyckoff	Z	n-MeFIR /Å	Raumerfüllung
In1	2n	2	0.7894	$RE = \frac{4\pi}{3 \cdot V} \sum_{\text{Atom}} (Z_{\text{Atom}} \cdot \text{MeFIR}_{\text{Atom}}^3)$ $V(RbIn_3S_5) = 662.8 \text{ \AA}^3$ $\rightarrow RE(RbIn_3S_5) = 0.711 \text{ (71.1 \%)}$
In2	1h	1	0.7940	
In3	2m	2	0.7862	
In4	2n	2	0.6174	
In5	2m	2	0.7898	
S1	2m	2	1.8563	
S2	2n	2	1.8359	
S3	2m	2	1.8249	
S4	2m	2	1.8099	
S5	2n	2	1.8282	
S6	2m	2	1.8769	
S7	2n	2	1.8370	
S8	1b	1	1.9238	
Rb1	1d	1	1.7218	
Rb2	2n	2	1.6720	

Tabelle 4.37: Raumerfüllung RE in  $RbIn_3S_5$  und  $CsIn_3S_5$ .

Verbindung	Raumerfüllung RE		
	Gesamtstruktur $RE_G$	Teilstruktur $RE_T$ #	ccp (ideal) $RE_{ccp}$
$RbIn_3S_5$	71.1 %	68.6 %	74.05 %
$CsIn_3S_5$	70.5 %	68.1 %	

# Nur Alkalimetall- und Schwefel-Atome, ohne Indium.

#### 4.7 Strukturelle Interpretation der Verzwilligung

Eine strukturelle Interpretation der systematischen Verzwilligung von  $RbIn_3S_5$  und  $CsIn_3S_5$  ist mit Hilfe von hochaufgelösten transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen, die im Scherzer Defokus aufgenommen wurden, möglich. Am Beispiel der Rubidiumverbindung soll dies im Folgenden verdeutlicht werden.

Die hochaufgelöste Aufnahme in Abbildung 4.62a spiegelt das projizierte Kristallpotential der Idealstruktur von  $RbIn_3S_5$  wieder. Dunkle Punkte entsprechen hierbei den Positionen von Atomen. Besonders fallen die mit roten Pfeilen gekennzeichneten dunklen Punktkontraste auf, die mit den Positionen der Rubidiumatome in der Strukturprojektion (Abbildung 4.62b) korrelieren und die längs [100] auf einer Linie sind. Die durch rote Ellipsen gekennzeichneten Punktkontraste in Form zentrierter Sechsecke können in der Strukturprojektion den markierten Schwefelatomen zugeordnet werden. Entsprechende Punktkontraste werden auch in der hochaufgelösten Aufnahme der Abbildung 4.62c beobachtet, die das projizierte Kristallpotential eines verzwilligten Kristallbereichs eines  $RbIn_3S_5$ -Kristalls zeigt.

Der Vergleich der Hochauflösungsbilder mit und ohne Zwillingsgrenze mit dem Strukturbild der unverzwilligten Struktur erlaubt somit eine exakte Lokalisierung der Domänengrenze und eine strukturelle Interpretation ihrer lokalen Umgebung. Demnach teilt das Zwillingselement (Spiegelebene) sowohl die kondensierten  $RbS_9$ - und  $RbS_{10}$ -Polyeder als auch die  $InS_4$ -Tetraeder. Darüber hinaus kann hier die bereits in Kapitel 4.4.2.3 ermittelte Orthogonalität von Zwillingselement und  $[20\bar{1}]$  bestätigt werden.

Für die Interpretation der hochaufgelösten Abbildung der verzwilligten Struktur wurde zusätzlich von Kienle [79] eine Domänenstruktur simuliert. Ein Ausschnitt aus dieser Struktur ist in Abbildung 4.62d wiedergegeben. Die hochaufgelöste Abbildung 4.62c gibt durch die Reflektion aller Kontraste an der Domänengrenze die Verzwilligung wieder. Entsprechend der unverzwilligten Struktur können die in der hochaufgelösten Aufnahme durch rote Pfeile gekennzeichneten dunklen Punktkontraste mit den Rubidiumatomen und die durch rote Ellipsen gekennzeichneten zentrierten Sechsecke mit Schwefelatomen der simulierten Strukturprojektion (Abbildung 4.62d) korreliert werden. Die eingefügte Simulation (weißer Rahmen) basiert auf der simulierten Struktur und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

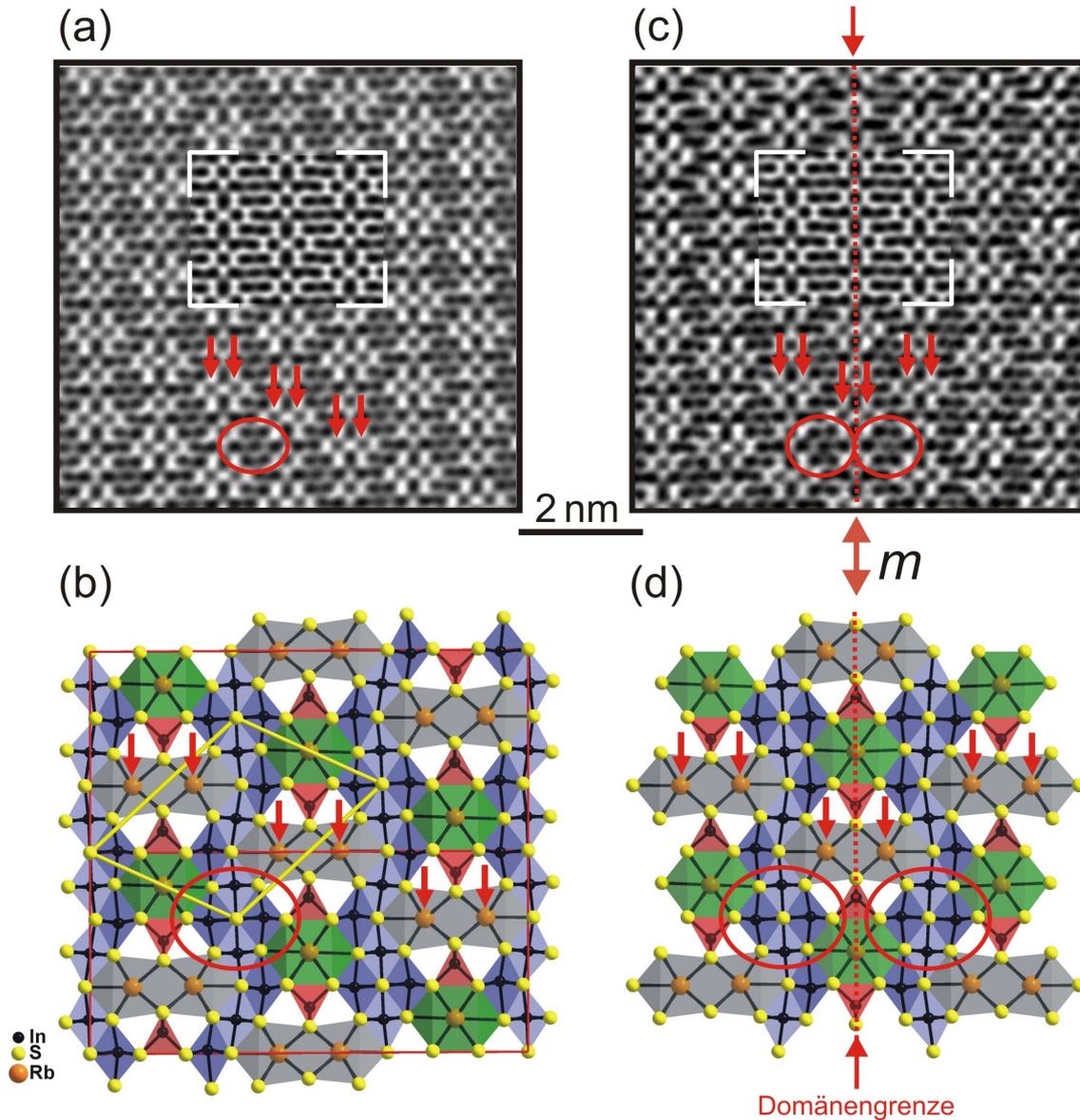


Abbildung 4.62: Strukturelle Interpretation von hochaufgelösten elektronenmikroskopischen Aufnahmen unverzwilligter und verzwilligter Kristallbereiche von  $RbIn_3S_5$ . (a) Hochaufgelöste Aufnahme eines unverzwilligten Kristallbereichs (ZAO [010],  $\Delta f = -50$  nm); (b) Strukturausschnitt der Idealstruktur entlang [010]; (c) Hochaufgelöste Aufnahme eines verzwilligten Kristallbereichs (ZAO [010]<sub>1,2</sub>,  $\Delta f = -50$  nm); (d) Simulierte Domänenstruktur entlang [010]. Im Zentrum der hochaufgelösten Aufnahmen sind die jeweiligen Simulationen eingefügt. Sie stimmen mit den experimentellen Aufnahmen sehr gut überein [79].

## 4.7.1 Pseudosymmetrie – Pseudospiegelung einer Teilstruktur

Im Folgenden soll untersucht werden, welche strukturellen Besonderheiten die beobachtete systematische Verzwilligung begünstigen. Von besonderem Interesse ist hierbei das Polyedernetzwerk, das aus den kondensierten  $MS_9$ - und  $MS_{10}$ -Polyedern sowie  $InS_4$ -Tetraedern aufgebaut ist und dessen lokale Umgebung. Eine Analyse von Strukturprojektionen in Polyederdarstellung (Abbildung 4.63a), insbesondere die Darstellung als pseudo-orthorhombische Zelle<sup>14</sup>, verdeutlicht die besondere Anordnung dieser Polyedernetzwerke in der Kristallstruktur.

So lässt sich die Struktur von  $MIn_3S_5$  in zwei unterschiedliche Schichten (Schicht 1 und Schicht 2) aufspalten. Die Aufspaltung der Kristallstruktur ist in Abbildung 4.63b illustriert. Schichten vom Typ 1 (gelber Rahmen) sind jeweils aus Indium-Atomen aufgebaut, die in der Gesamtstruktur als Zentren von eckenverknüpften  $InS_6$ -Oktaedern auftreten.

Schichten vom Typ 2 sind aus dem Polyedernetzwerk aufgebaut, das die kondensierten  $MS_9$ - und  $MS_{10}$ -Polyeder, sowie die  $InS_4$ -Tetraeder enthält (roter Rahmen).

Die Schichten 1 und 2 sind entlang  $[20\bar{1}]$  in alternierender Folge angeordnet. Strukturelle Ursachen die eine Zwillingsbildung begünstigen sind in der das Zwillingselement enthaltenen Teilstruktur (Schicht 2, Abbildung 4.63b) zu suchen.

Zusätzlich zu den Symmetrieelementen der Raumgruppe  $P2/m$  sind die Schichten vom Typ 2

<sup>14</sup> Eine Strukturbeschreibung auf der Basis einer pseudo-orthorhombischen Zelle ist für die Interpretation der Verzwilligung hilfreich. Dazu muss die ideale Struktur (monoklin,  $P2/m$ ) in  $P1$  transformiert werden. Die trikline Struktur (Index „tr“) erhält man durch Anwendung der Matrizen  $P$  und  $Q$ :

$$(a_{tr}, b_{tr}, c_{tr}) = (a, b, c)P \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} x_{tr} \\ y_{tr} \\ z_{tr} \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \text{ mit:}$$

$$P = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 2 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & \bar{1} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad Q = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1}/3 & 1/3 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{2}/3 & 1/3 \end{pmatrix}$$

Daraus ergeben sich für die  $RbIn_3S_5$ -Struktur die Gitterparameter  $a_{tr} = 3.777 \text{ \AA}$ ,  $b_{tr} = 15.622 \text{ \AA}$ ,  $c_{tr} = 33.816 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_{tr} = 89.72^\circ$ ,  $\beta_{tr} = 90.00^\circ$ ,  $\gamma_{tr} = 90.00^\circ$ . Das Zellvolumen ist gegenüber der monoklinen Zelle verdreifacht. Die Beschreibung der Struktur in einer triklinen Zelle führt zu 9 kristallographisch unabhängigen Positionen für die Rubidium-, 27 für die Indium- und 45 für die Schwefel-Atome. Die trikline Struktur enthält alle Symmetrieelemente der monoklinen Struktur als Pseudo-Symmetrieelemente. In Abbildung 5.42b ist die transformierte Struktur entlang  $[100]_{tr} = [010]$  dargestellt. Die roten Linien repräsentieren  $b_{tr}$  und  $c_{tr}$ , die gelben Linien  $a$  und  $c$  der monoklinen Idealstruktur.

durch weitere spezielle Symmetrieelemente charakterisiert. Sie enthalten zusätzliche pseudo-Spiegelebenen senkrecht zu  $[20\bar{1}]$  und  $[101]$ . Die Abweichungen von der orthorhombischen  $mmm$  Symmetrie sind nur geringfügig (vgl. Abbildung 4.64b/c).

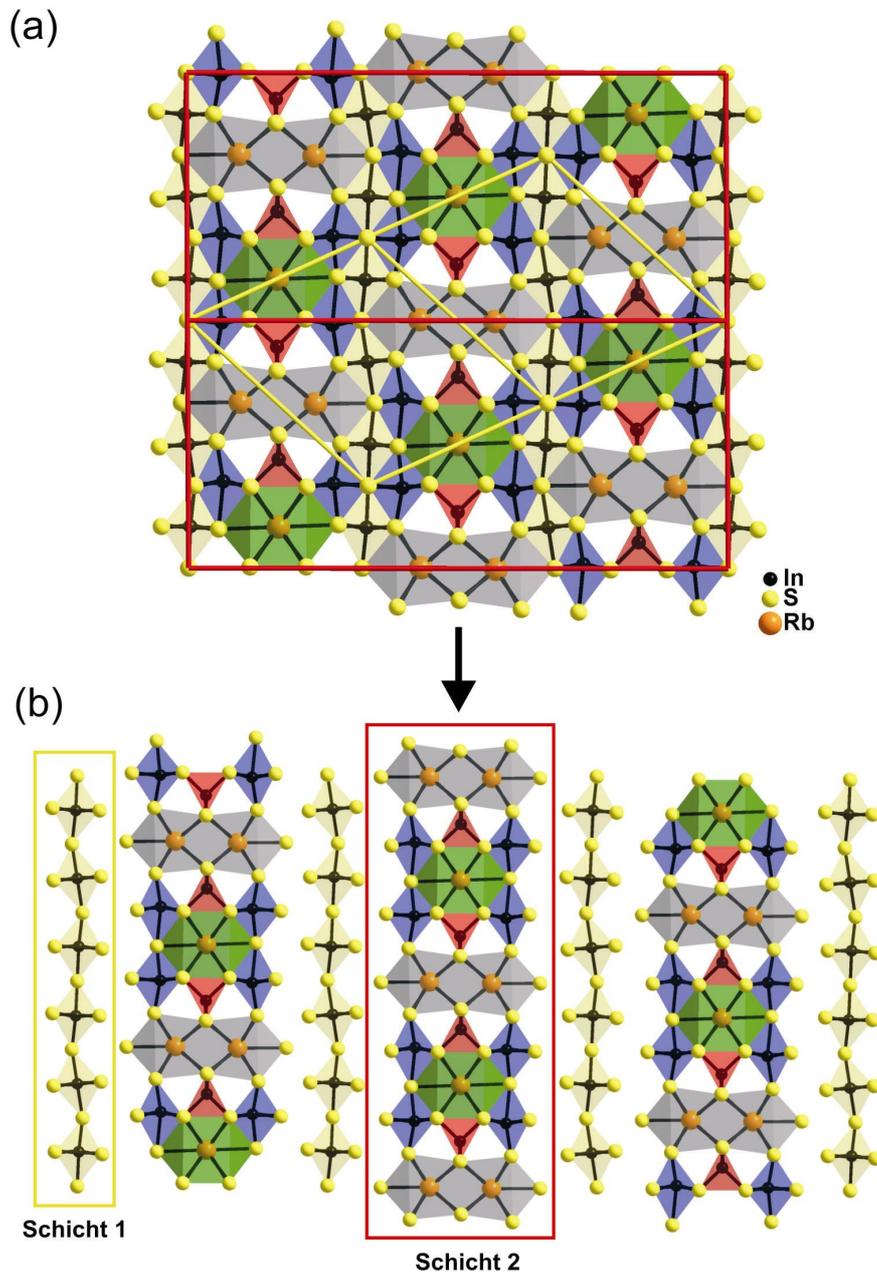


Abbildung 4.63: (a) Projektion der Kristallstruktur von  $RbIn_3S_5$  entlang  $[100]_{tr} = [010]$ . Die pseudo-orthorhombischen Zellen sind durch rote Linien, eine monokline Elementarzelle der Idealstruktur ist durch gelbe Linien gekennzeichnet. (b) Zerlegung der Kristallstruktur von  $RbIn_3S_5$  in zwei unterschiedliche Teilstrukturen (Schicht 1 und Schicht 2).

Es ist offensichtlich, dass die ausgeprägte Pseudosymmetrie dieser Baugruppe (Schicht 2) die Ausbildung von Zwillingsgrenzen begünstigt. Des Weiteren wird die Zwillingsbildung durch den alternierenden Aufbau ähnlich verknüpfter Schichten (Schicht 1 und 2) zusätzlich ermöglicht.

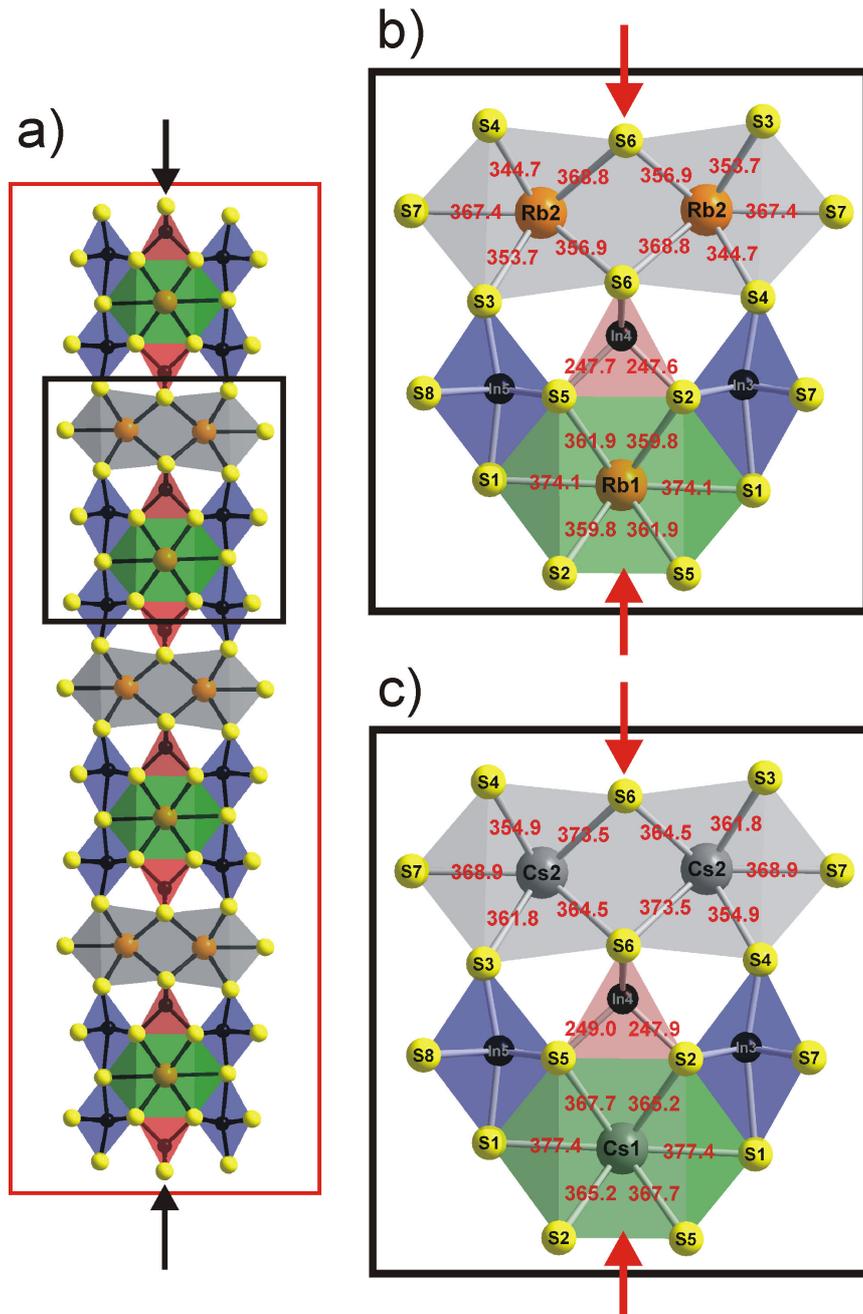


Abbildung 4.64: Projektion einer Teilstruktur (Schicht 2) von  $MIn_3S_5$  ( $M = Rb, Cs$ ) (a). Vergrößerter Ausschnitt aus Schicht 2 (schwarzer Rahmen in (a)) mit Abständen /pm für  $RbIn_3S_5$  (b) und  $CsIn_3S_5$  (c). Die Lage der *pseudo*-Spiegelebene ist jeweils durch schwarze (a) bzw. rote (b, c) Pfeile gekennzeichnet.

Welcher Schritt beim Kristallwachstum entscheidend für die Ausbildung der Idealstruktur oder der verzwilligten Struktur sein könnte soll im Folgenden anhand der Strukturbilder in Abbildung 4.65 erläutert werden. Die Abbildung 4.65a zeigt einen Strukturausschnitt der Verbindung  $RbIn_3S_5$  entlang  $[010]$ . Es wird angenommen, dass der  $RbIn_3S_5$  Kristall in Richtung  $[20\bar{1}]$  wächst. Die Wachstumsgrenze ist über die *pseudo*-Spiegelebene (rote gepunktete Linie) der Schicht 2

vorgedrungen, die kondensierten  $RbS_9$ - und  $RbS_{10}$ -Polyeder, sowie die  $InS_4$ -Tetraeder sind vollständig ausgebildet. Es schließt sich eine komplett ausgebildete Schicht vom Typ 1 (blaue Oktaeder) an. Für das weitere Wachstum, oder die Entscheidung über Idealstruktur oder Verzwillung ist der nächste Schritt an der Wachstumsfront bestimmend. Wird auf der durch den roten Kreis gekennzeichneten Position ein  $Rb^+$ -Ion eingebaut, so wächst der Kristall – zumindest bis zur nächsten äquivalenten Position – entsprechend der Idealstruktur (Abbildung 4.65b).

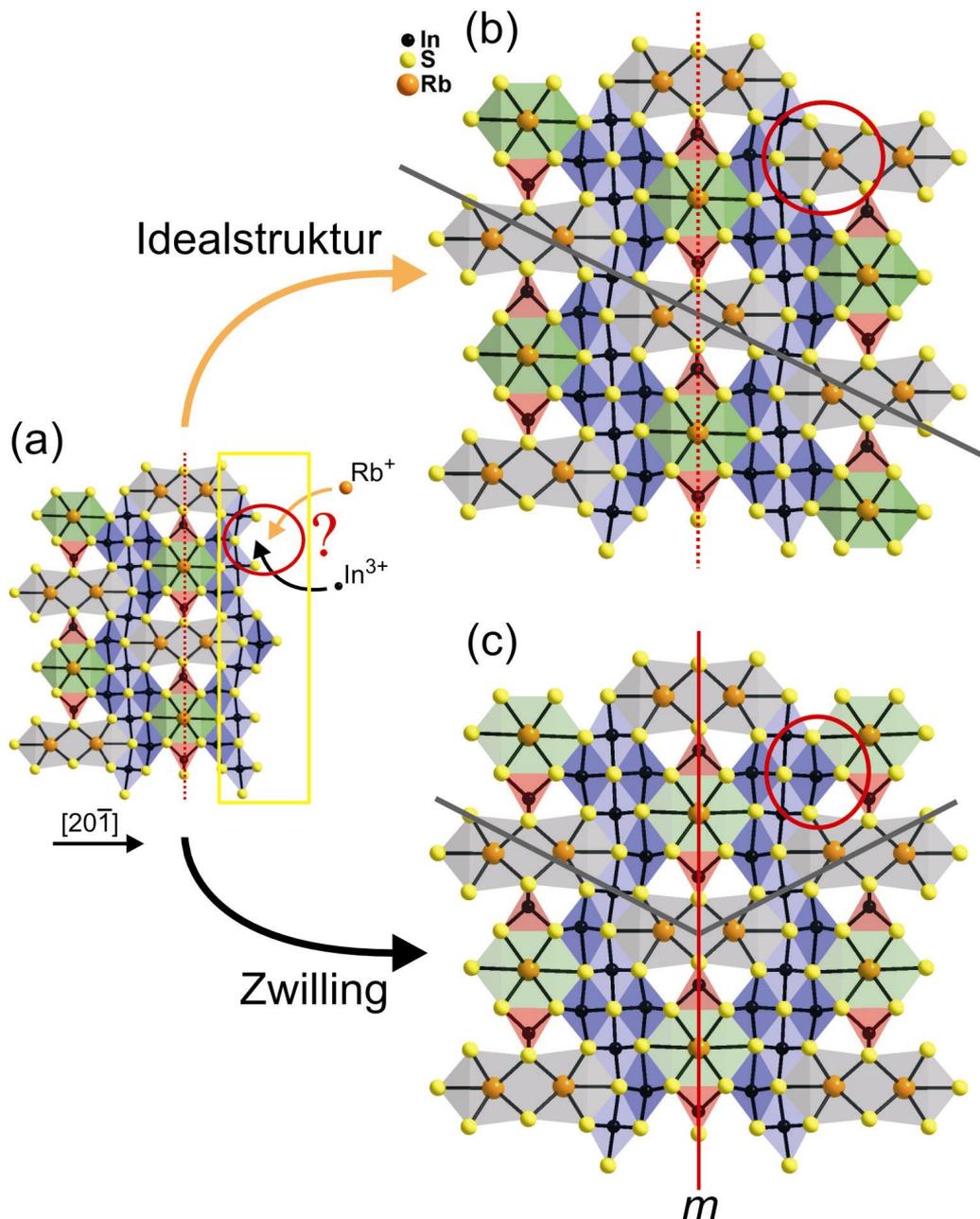


Abbildung 4.65: Schematische Darstellung des Kristallwachstums von  $RbIn_3S_5$  (a). Die Art des an der durch die rote Ellipse gekennzeichneten Position eingebauten Kations ( $Rb^+$  oder  $In^{3+}$ ) ist entscheidend für das weitere Kristallwachstum an der Wachstumsfront (gelber Rahmen). Hier entscheidet sich, ob die Idealstruktur (b) oder der Zwilling (c) gebildet wird.

Wird dagegen ein Indium-Atom eingebaut, so kann sich im weiteren Verlauf des Kristallwachstums nur noch die verzwilligte Struktur ausbilden, bis eine erneute Entscheidung über das weitere Kristallwachstum an der nächsten äquivalenten Position zwischen Schicht 1 und Schicht 2 getroffen wird. Scheinbar ist keine der beiden Möglichkeiten, d.h. der Einbau von Rb- oder In-Ionen, energetisch entscheidend begünstigt. Dies äußert sich in dem ausgeprägten polysynthetischen Charakter dieser Verzwilligung.

#### 4.7.2 Verzwilligung und „kubisch dichteste Packung“

In Kapitel 4.6 konnte gezeigt werden, dass die Schwefel- und Alkalimetall-Atome in  $MIn_3S_5$  ( $M = Rb, Cs$ ) eine verzerrte kubisch dichteste Packung bilden. Die Kristallstrukturbeschreibung kann demnach zum einen anhand der Koordinationspolyeder der ersten Koordinationssphäre und zum anderen anhand der *pseudo*-kubischen *F*-zentrierten Zellen der „kubisch dichtesten Packung“ erfolgen. In Abbildung 4.66 ist eine Projektion der Kristallstruktur von  $RbIn_3S_5$  entlang  $[010]$  dargestellt, die beide Möglichkeiten der Strukturbeschreibung beinhaltet. In der linken Elementarmasche sind die Koordinationspolyeder der ersten Koordinationssphäre dargestellt. Die rechte Elementarmasche zeigt die *pseudo*-kubischen *F*-zentrierten Zellen der von M- und S-Atomen gemeinsam gebildeten „kubisch dichtesten“ Anordnung.

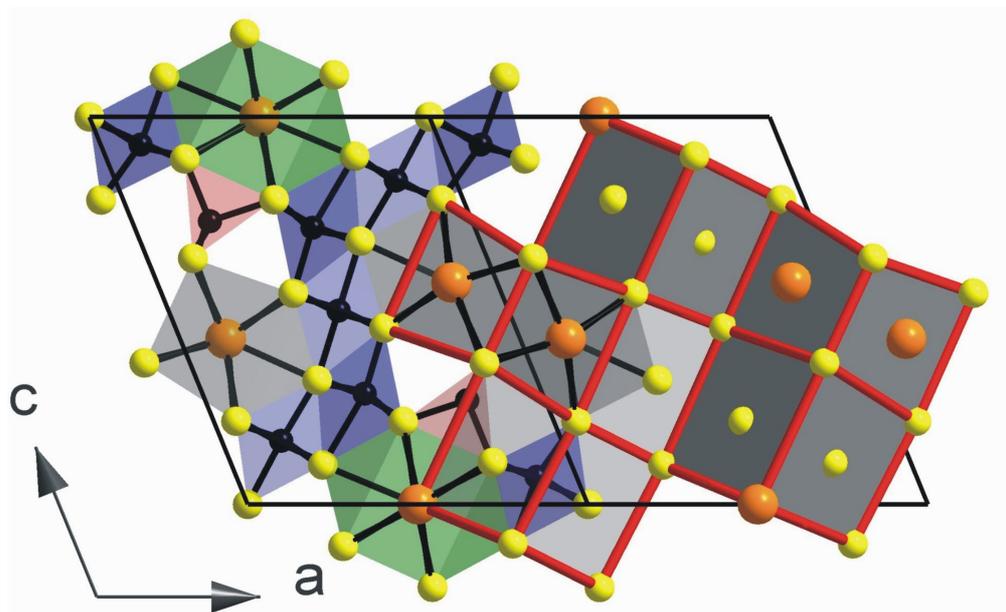


Abbildung 4.66: Projektion der Kristallstruktur von  $RbIn_3S_5$  entlang  $[010]$ . In der linken Elementarmasche sind die Koordinationspolyeder der ersten Koordinationssphäre dargestellt. Die rechte Elementarmasche zeigt die kubisch flächenzentrierten Würfel der kdp.

Es stellt sich die Frage, ob ein Zusammenhang zwischen der gemeinsamen kubisch dichtesten Anordnung von M- und S-Atomen und der ausgeprägten Verzwilligung bestehen könnte. Hierzu

wurde die Anordnung der M- und S-Atome an der Zwillingsgrenze untersucht (vgl. Abbildung 4.67).

Entsprechend der unverzwilligten Struktur tritt an der Zwillingsgrenze ebenfalls eine *pseudo*-kubische *F*-zentrierte Anordnung der M- und S-Atomen auf, wobei das Zwillingselement entlang der Raumdiagonalen des Würfels verläuft. Die *pseudo*-kubische Anordnung von M- und S-Atomen der ersten Zwillingsdomäne wird beim Überschreiten der Zwillingsgrenze zur zweiten Domäne fast ungestört fortgesetzt. Damit entspricht das Zwillingselement einer *Pseudospiegelebene* in der unverzwilligten Teilstruktur der M- und S-Atome. Bei der Verzwilligung vertauschen lediglich einige M- und S-Atome ihre Identität. Die ausgeprägte Verzwilligung wird somit durch die *Pseudosymmetrie* der gemeinsamen *pseudo*-kubisch *F*-zentrierten Anordnung der M- und S-Atome begünstigt.

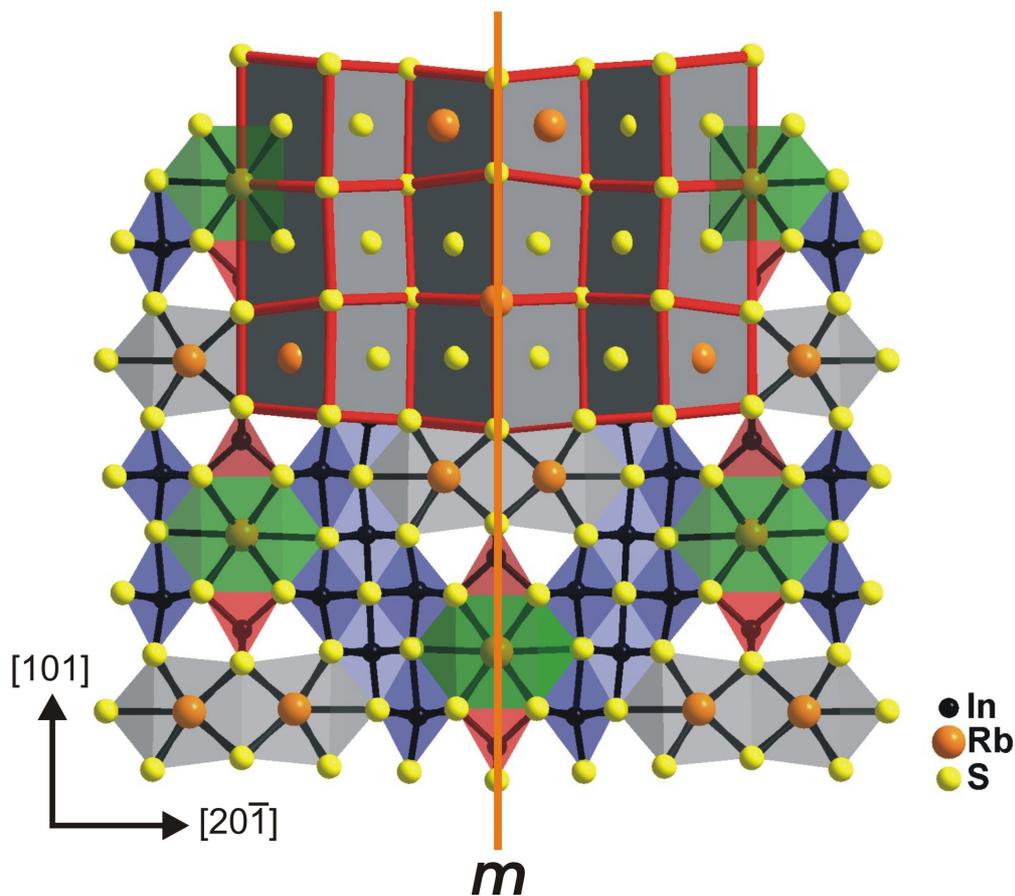


Abbildung 4.67: Projektion einer simulierten Domänenstruktur von  $RbIn_3S_5$  entlang  $[010]$ . Neben den Koordinationspolyedern der ersten Koordinationssphäre ( $InS_4$ -Tetraeder: rot;  $InS_6$ -Oktaeder: blau;  $RbS_{10}$ -Polyeder: grün;  $RbS_9$ -Polyeder: hellgrau) sind zur Verdeutlichung der Lage des Zwillingselements in der „kubisch dichtesten Packung“ die *pseudo*-kubischen *F*-zentrierten Elementarzellen (grau) dargestellt. Die Lage des Zwillingselements ist durch eine orangefarbene Linie gekennzeichnet.

## 4.8 Substitutionsversuche an $M\text{In}_3\text{S}_5$ ( $M = \text{Rb}, \text{Cs}$ )

### 4.8.1 Einleitung

Aufgrund der ausgeprägten Tendenz zur Ausbildung polysynthetischer Zwillinge der Verbindungen  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  und  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  und der damit verbundenen Probleme bei der Strukturlösung und Verfeinerung wurde untersucht, ob sich Substitutionen auf die beobachtete Verzwillingung auswirken.

### 4.8.2 Die Mischkristallreihe $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{In}_3\text{S}_5$

Die Präparation der Mischkristalle  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{In}_3\text{S}_5$  erfolgte durch Zersetzung von stöchiometrischen Mischungen der Alkalimetallazide  $\text{RbN}_3$  und  $\text{CsN}_3$  mit Indiumsulfid. Diese Präparationsmethode wurde bereits in Kapitel 4.2 beschrieben. Die spontane Zersetzung der Azidgemische trat in Gegenwart von Indiumsulfid bei einer Temperatur von ca. 310 - 340 °C auf. Das nach dem Aufschmelzen bei 1000 °C in Eiswasser abgeschreckte und anschließend homogenisierte Rohprodukt wurde etwa 7 Tage bei 800 °C getempert. Nach beendeter Temperzeit wurde der Ampulleninhalt zunächst lichtmikroskopisch untersucht. Auf der Oberfläche der orangefarbenen Reguli konnten bei allen Ansätzen dunkelrote Kristalle beobachtet werden, deren Habitus denen von  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  gleicht. Der Farbeindruck der Reguli ändert sich mit steigendem Rubidiumgehalt von leuchtend orange bis dunkelrot. Jeweils die Hälfte des erhaltenen Produktes wurde vollständig homogenisiert und mit dem SIEMENS D5000 Pulverdiffraktometer (Flachbettprobenträger) vermessen. Die resultierenden Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 4.68, im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm von  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ , dargestellt. Unabhängig vom Rubidiumgehalt der untersuchten Probe zeigen alle Diffraktogramme das gleiche Reflexmuster. Hier spiegelt sich die Isotypie der Kristallstrukturen beider Verbindungen wieder. Erwartungsgemäß sind die Reflexlagen der Diffraktogramme mit zunehmendem Rubidiumgehalt, entsprechend der Bragg'schen Gleichung, hin zu größeren  $2\theta$ -Werten deutlich verschoben (siehe Hilfslinie (b)).

Tabelle 4.38: Verfeinerte Gitterparameter der Mischkristalle  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{In}_3\text{S}_5$ .

$\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{In}_3\text{S}_5$	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\beta / ^\circ$	$V / \text{Å}^3$
$x = 0$	12.4795(6)	3.7890(2)	15.4990(8)	111.917(4)	679.90(5)
$x = 0.2$	12.464(1)	3.7896(3)	15.467(1)	112.135(8)	676.73(7)
$x = 0.4$	12.4414(8)	3.7895(3)	15.439(1)	112.304(6)	673.45(6)
$x = 0.6$	12.4341(9)	3.7829(2)	15.432(1)	112.311(5)	671.53(6)
$x = 0.8$	12.4090(6)	3.7803(2)	15.4048(9)	112.464(5)	667.81(4)
$x = 1$	12.3881(7)	3.7766(2)	15.3859(9)	112.477(6)	665.15(5)

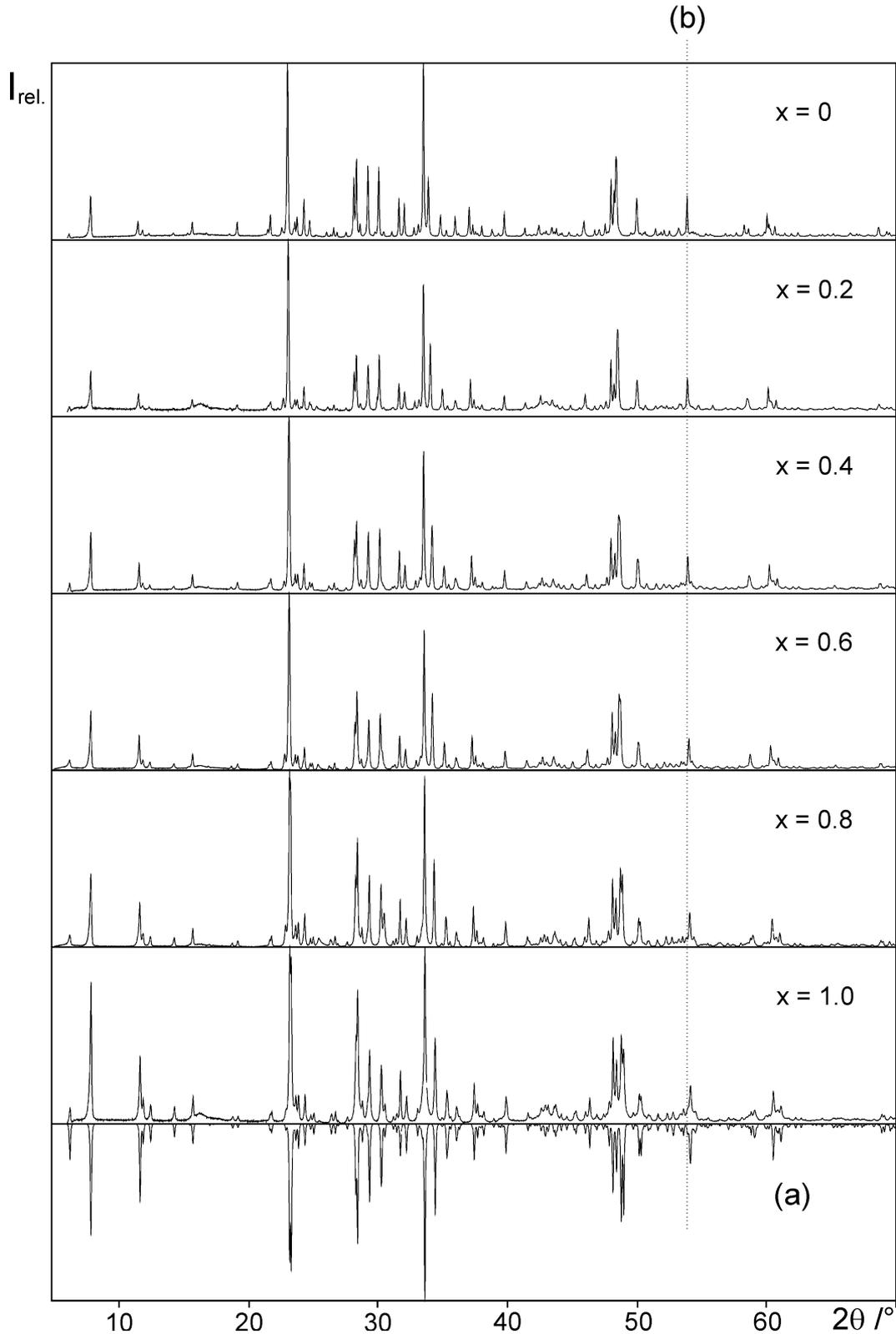


Abbildung 4.68: Pulverdiffraktogramme der Mischkristalle  $Cs_{1-x}Rb_xIn_3S_5$  im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm von  $RbIn_3S_5$  (a). Die Hilfslinie (b) soll die mit steigendem Rubidiumgehalt zunehmende Verschiebung der Reflexlagen hin zu größeren  $2\theta$ -Werten verdeutlichen.

Die sukzessive Substitution der  $Cs^+$ -Ionen durch die kleineren  $Rb^+$ -Ionen äußert sich in den Beträgen der Gitterkonstanten (Tabelle 4.38). Mit steigendem Substitutionsgrad wird entsprechend der Vegardschen Regel [87] eine nahezu lineare Abnahme der Gitterparameter beobachtet. Die Abhängigkeiten der Gitterparameter vom Rubidiumgehalt  $x$  sind in den Diagrammen der Abbildung 4.69 dargestellt. Der monokline Winkel  $\beta$  nimmt mit steigendem Rubidiumgehalt zu. Die Winkelzunahme kann am besten mit einer parabelförmigen Ausgleichskurve beschrieben werden.

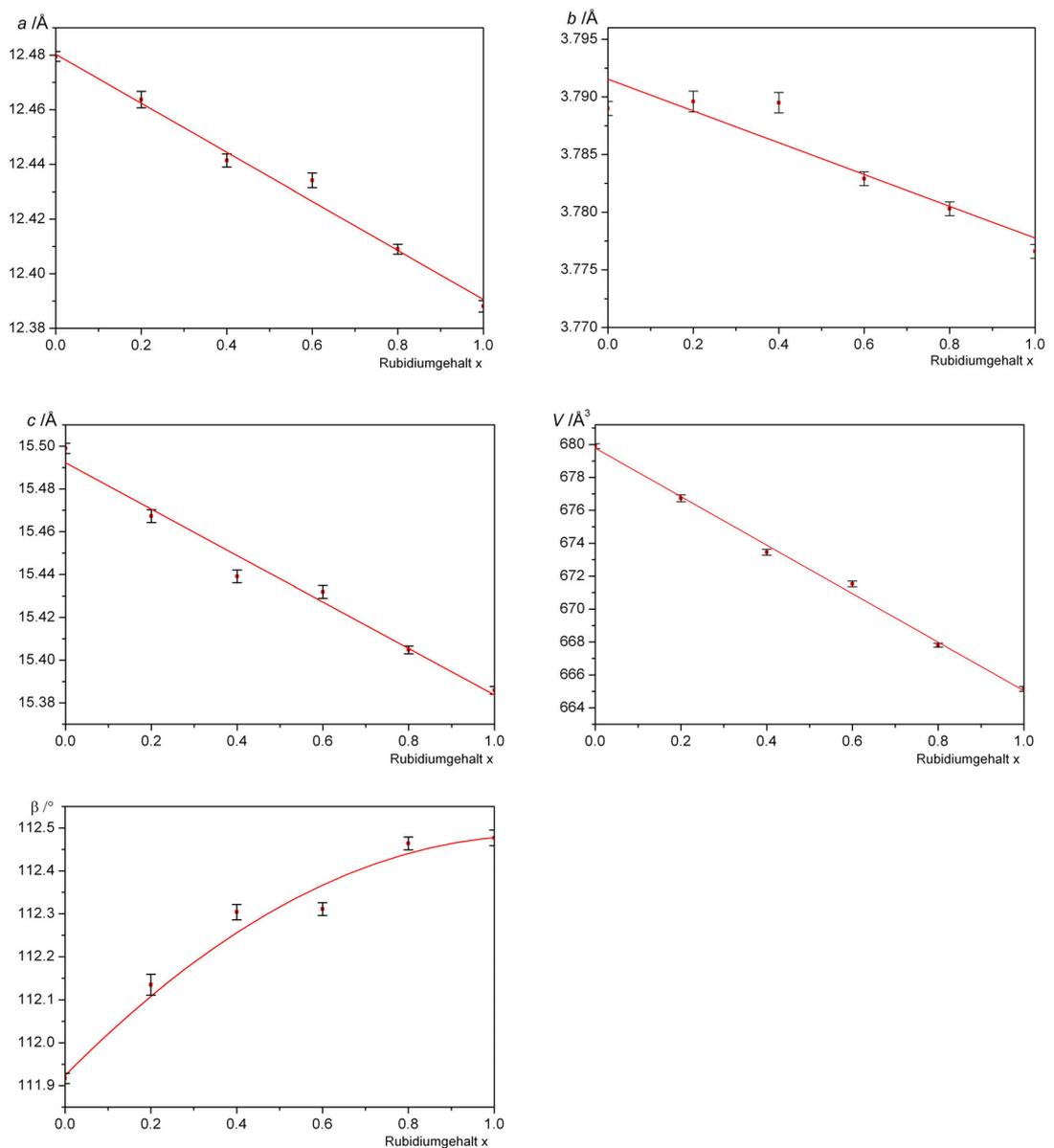


Abbildung 4.69: Verfeinerte Gitterkonstanten der Mischkristalle  $Cs_{1-x}Rb_xIn_3S_5$  in Abhängigkeit von  $x$ . Die Ausgleichsgeraden wurden durch lineare (Gitterparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $V$ ) bzw. polynomiale Regression (monokliner Winkel  $\beta$ ) bestimmt.

4.8.3 Die Mischkristallreihe  $CsIn_{3-x}Ga_xS_5$ 

Analog der Präparation der Verbindung  $CsIn_3S_5$  erfolgte die Synthese der  $CsIn_{3-x}Ga_xS_5$ -Mischkristalle über die Methode der Azidzersetzung (Kapitel 4.2). Die Zersetzung erfolgte nur mit der für den jeweiligen Ansatz benötigten Menge Indiumsulfid und die erforderliche Menge Gallium wurde nach beendeter Zersetzung dem Reaktionsgemenge unter Schutzgas, vor dem Aufschmelzen, elementar hinzugefügt. Das homogenisierte Rohprodukt wurde jeweils ca. 7 Tage bei 800 °C getempert. Zur ersten Charakterisierung der erhaltenen Produkte (orangefarbene Reguli) wurden pulverröntgenographische Untersuchungen durchgeführt. Die resultierenden Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 4.70 dargestellt.

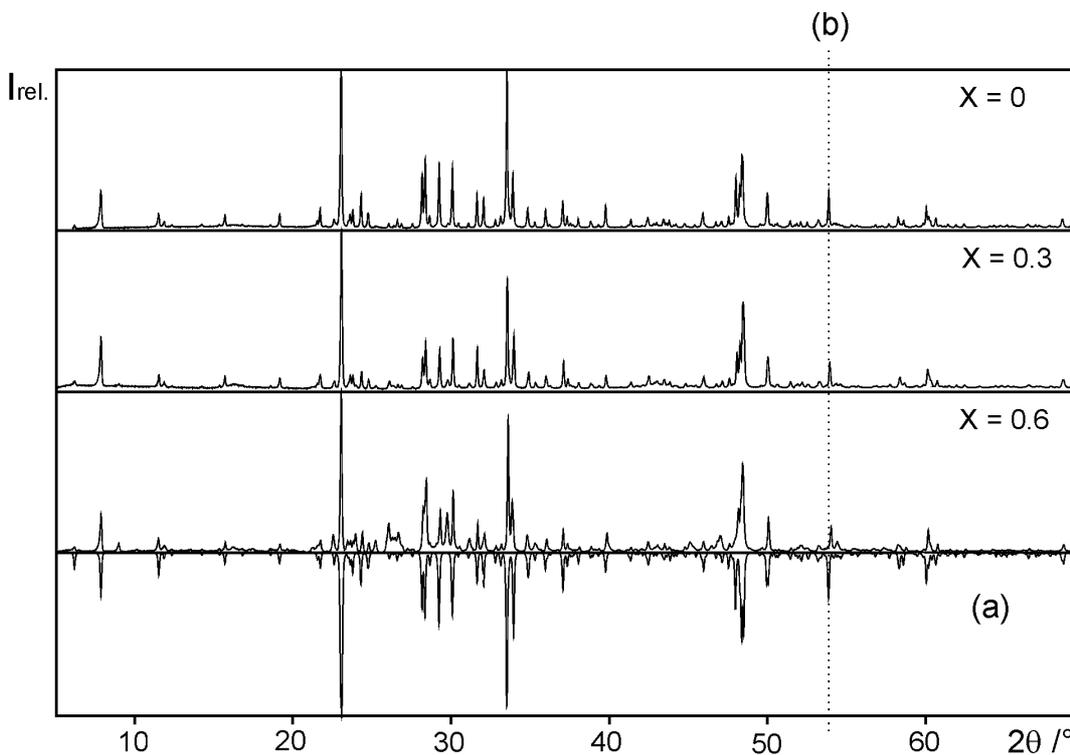


Abbildung 4.70: Pulverdiffraktogramme der Mischkristalle  $CsIn_{3-x}Ga_xS_5$  im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm von  $CsIn_3S_5$  (a). Die Hilfslinie (b) soll den Vergleich der Reflexlagen erleichtern.

Der Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm von  $CsIn_3S_5$  zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Diffraktogramm für  $x = 0.3$ . Auf den ersten Blick ist keine Verschiebung der Reflexlagen zu erkennen. Die Substitution eines  $In^{3+}$ -Ions durch ein kleineres  $Ga^{3+}$ -Ion ist deshalb fraglich. Bei zunehmendem Galliumgehalt ( $x = 0.6$ ) treten einige Fremdreﬂexe auf und eine allerdings nur schwach ausgeprägte Verschiebung der Reflexlagen zu höheren  $2\theta$ -Werten wird beobachtet. Ob ein Austausch der Ionen erfolgte kann besser anhand der verfeinerten Gitterkonstanten beurteilt werden. Diese sind für die Verbindungen  $CsIn_{3-x}Ga_xS_5$  mit  $x = 0, 0.3$  und  $0.6$  in Tabelle 4.39 aufgeführt. Tatsächlich wird mit zunehmendem Galliumgehalt eine Abnahme der Gitterkonstanten beobachtet. Das Zellvolumen zeigt für den ersten Substitutionsschritt ( $x = 0.3$ ) eine deutliche Änderung. Eine weitere Zunahme des Galliumgehalts äußert sich indes nur

geringfügig. Die Tatsache, dass sich das Volumen bei dieser Zusammensetzung ( $x = 0.6$ ) im Vergleich zu der vorhergehenden nur noch moderat ändert und einige Fremdreﬂexe auftreten, lässt vermuten, dass eine weitere Substitution nicht möglich ist. Aus diesem Grund wurde auf weitere Substitutionsversuche verzichtet.

Tabelle 4.39: Verfeinerte Gitterkonstanten der Mischkristalle  $CsIn_{3-x}Ga_xS_5$ .

$CsIn_{3-x}Ga_xS_5$	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\beta / ^\circ$	$V / \text{Å}^3$
$x = 0$	12.4795(6)	3.7890(2)	15.4990(8)	111.917(4)	679.90(5)
$x = 0.3$	12.471(1)	3.7834(3)	15.486(2)	111.988(8)	677.50(8)
$x = 0.6$	12.469(1)	3.7775(3)	15.488(1)	111.783(8)	677.44(8)

#### 4.8.4 Die Mischkristallreihe $CsIn_3S_{5-x}Se_x$

Die Präparation der Mischkristalle  $CsIn_3S_{5-x}Se_x$  ( $x = 0, 0.75, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5$ ) erfolgte durch Zersetzung von  $CsN_3$  mit  $InS$  bzw.  $InSe$ , wobei die zur jeweils gewünschten Zusammensetzung fehlenden Anteile Schwefel oder Selen hinzugefügt wurden. Die Zugabe erfolgte nach beendeter Zersetzung unter Schutzgas. Nach dem Aufschmelzen wurde das homogenisierte Gemenge für ca. 7 Tage bei den in Tabelle 4.40 aufgeführten Temperaturen getempert (vgl. Kapitel 4.2). Die Präparationsmethode wurde bereits eingehend beschrieben und ist sinngemäß auf diese Untersuchungen zu übertragen. Zur Charakterisierung wurden die erhaltenen Produkte pulverröntgenographisch untersucht. Die resultierenden Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 4.71 im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm von  $CsIn_3S_5$  dargestellt.

Tabelle 4.40: Tempertemperaturen der Mischkristallreihe  $CsIn_3S_{5-x}Se_x$ 

$x$	0	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0
$T / ^\circ C$	800	780	780	750	720	700	630	630	630

Mit steigendem Selengehalt beobachtet man eine zunehmende Verschiebung der Reflexlagen von  $CsIn_3S_5$  hin zu kleineren  $2\theta$ -Werten. Diese Verschiebung kann mit einer Substitution der Schwefelatome durch Selenatome in  $CsIn_3S_5$  begründet werden. Ab einem Selengehalt von  $x > 2$  werden Pulverdiffraktogramme beobachtet, die sich deutlich von dem ursprünglichen Reflexmuster unterscheiden. Die Pulverdiffraktogramme die aus Ansätzen mit einem Selengehalt von  $x \geq 3$  resultieren konnten keiner bekannten Verbindung eindeutig zugeordnet werden. Die Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit  $x = 3$  und  $x = 4$  zeigen identische Reflexmuster, wobei letzteres zu kleineren Winkeln verschoben ist.

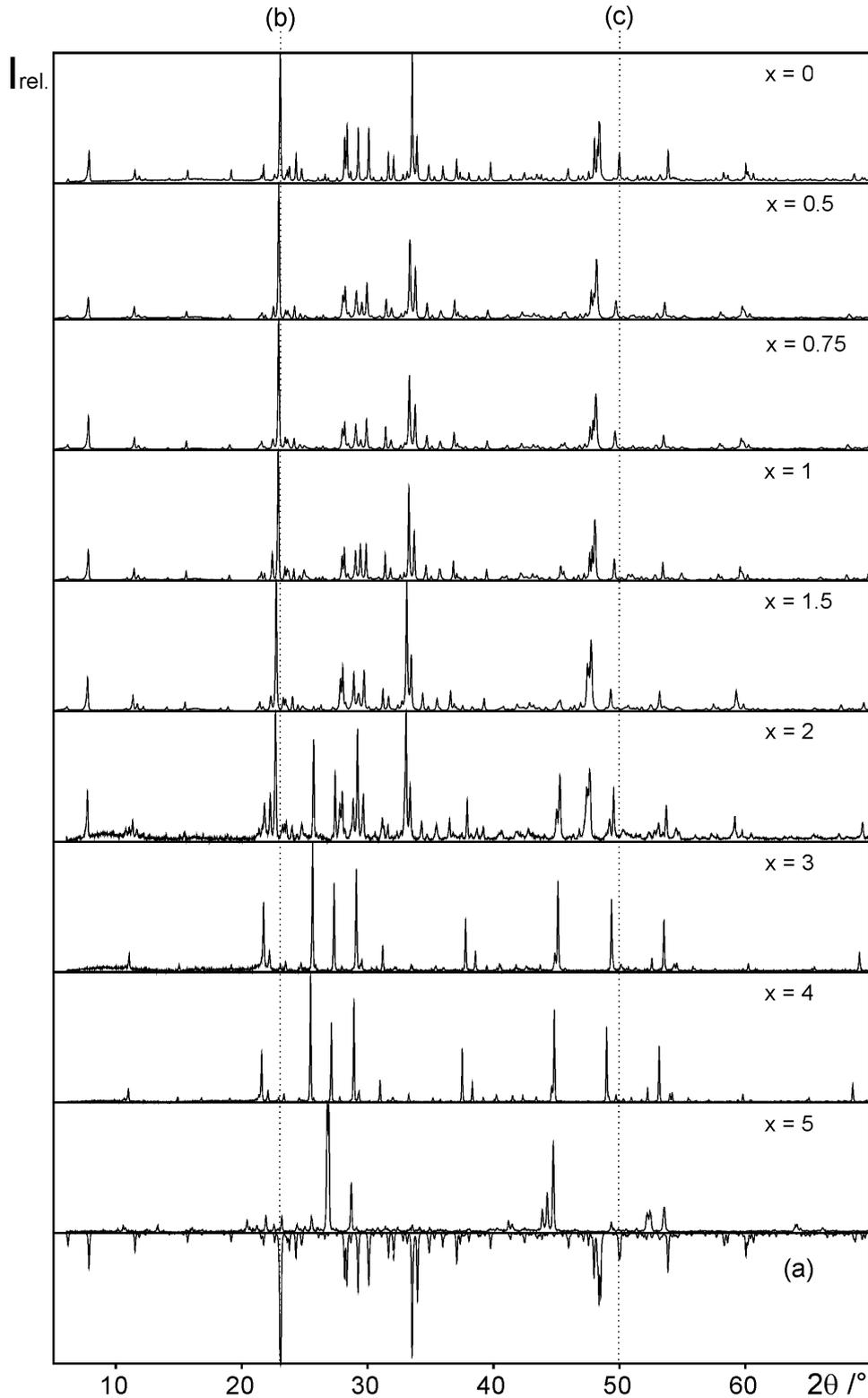


Abbildung 4.71: Pulverdiffraktogramme der Mischkristalle  $CsIn_3S_{5-x}Se_x$  im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm von  $CsIn_3S_5$ . Die Hilfslinien (b) und (c) sollen die mit steigendem Selengehalt zunehmende Verschiebung der Reflexlagen hin zu kleineren  $2\theta$ -Werten verdeutlichen.

Das Pulverdiffraktogramm der reinen Selenverbindung mit  $x = 5$  entspricht keinem dieser

Diffraktogramme und konnte ebenfalls keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Fremdreflexe in den Diffraktogrammen der Mischkristalle  $x = 0.5 - 2$  können Reflexen der bisher nicht identifizierten Phase für  $x = 3 - 5$  eindeutig zugeordnet werden. Die reine Selenverbindung konnte bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht synthetisiert werden. Ihre Existenz kann nach den durchgeführten Experimenten in Frage gestellt werden.

#### 4.8.5 Die Mischkristallreihe $Rb_{1-x}Tl_xIn_3S_5$

Diese Mischkristallreihe ist von besonderem Interesse, da die Verbindung  $TlIn_3S_5$  bereits charakterisiert wurde [7]. Sie kristallisiert jedoch in einem völlig anderem Strukturtyp.

##### 4.8.5.1 Präparation

Die Präparation von Ansätzen der Zusammensetzungen  $Rb_{1-x}Tl_xIn_3S_5$  erfolgte entsprechend der in Kapitel 4.2 beschriebenen Präparationsmethode. Ergänzend sei an dieser Stelle erwähnt, dass Thallium nach beendeter Azidersetzung unter Schutzgas dem Gemenge elementar hinzugefügt wurde. Die Zersetzung von Rubidiumazid in Gegenwart von  $InS$  erfolgte jeweils bei etwa  $320^\circ C - 340^\circ C$ . Alle Ansätze wurden 7 Tage bei  $800^\circ C$  getempert.

##### 4.8.5.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen

Zur Charakterisierung wurde jeweils die Hälfte des erhaltenen Produktes homogenisiert und pulverröntgenographisch untersucht. In Abbildung 4.72 sind die resultierenden Pulverdiffraktogramme im Vergleich mit den aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen von  $RbIn_3S_5$  (a) und  $TlIn_3S_5$  [7] (b) dargestellt. Die Reflexmuster der Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit  $x = 0.2 - 0.5$  entsprechen dem der reinen Rubidiumverbindung. Eine genaue Analyse der Diffraktogramme zeigt eine Verschiebung der Reflexlagen zu größeren  $2\theta$ -Werten. Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit  $x \geq 0.7$  weichen deutlich von dem Reflexmuster der  $RbIn_3S_5$ -Mischkristalle ab. Es handelt sich um Mischkristalle die auf der Kristallstruktur von  $TlIn_3S_5$  basieren, wie der Vergleich mit dem Diffraktogramm der reinen Thalliumverbindung ( $TlIn_3S_5$ ) zeigt. Zwischen  $x = 0.5$  und  $x = 0.7$  wird ein Zweiphasenbereich beobachtet, in welchem gleichzeitig rubidiumhaltige  $TlIn_3S_5$  und thalliumhaltige  $RbIn_3S_5$  Mischkristalle beobachtet werden. In Abbildung 4.73 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme des Regulus ( $x = 0.6$ ) nach siebentägigem Tempern bei  $800^\circ C$  dargestellt. Es lassen sich deutlich voneinander separierte Kristallbereiche unterschiedlicher Farbe erkennen. Die linke Regulushälfte (a) enthält ausschließlich rot gefärbt Kristalle, die rechte Hälfte ausschließlich gelb-orangefarbene Kristalle. Der Regulus wurde an der Verbindungsgrenze der beiden Kristallsorten getrennt und jede Hälfte separat pulverröntgenographisch untersucht. Das Pulverdiffraktogramm der roten Kristalle entspricht dem Reflexmuster der  $RbIn_3S_5$ -Mischkristalle und ist gegenüber dem Pulverdiffraktogramm des Mischkristalls mit  $x = 0.5$  zu größeren Winkeln hin verschoben.

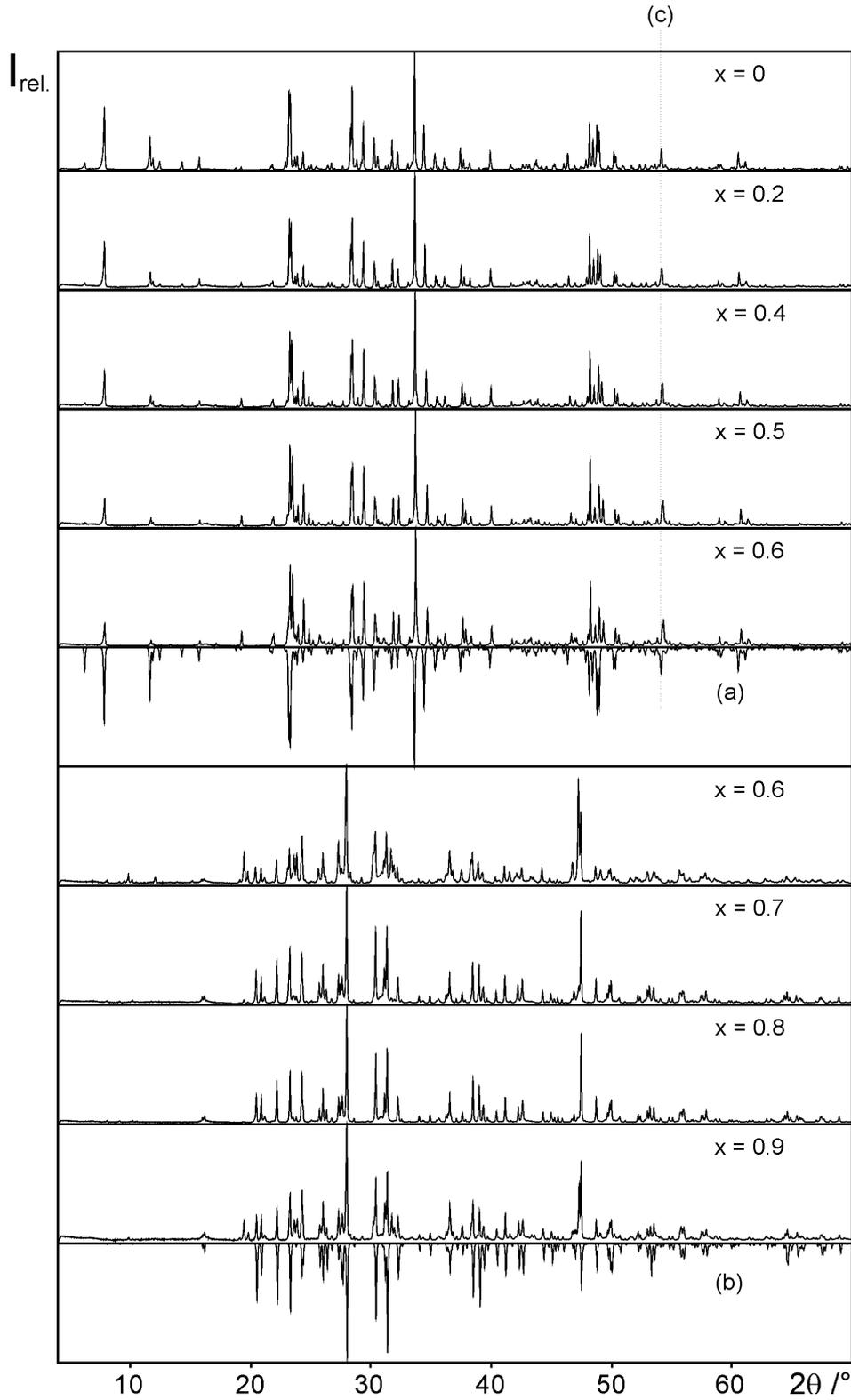


Abbildung 4.72: Pulverdiffraktogramme der Mischkristalle „ $Rb_{1-x}Tl_xIn_3S_5$ “ im Vergleich mit den aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen von  $RbIn_3S_5$  (a) und  $TlIn_3S_5$  (b). Die Hilfslinie (c) soll die mit steigendem Thalliumgehalt zunehmende Verschiebung der Reflexlagen hin zu größeren  $2\theta$ -Werten verdeutlichen.

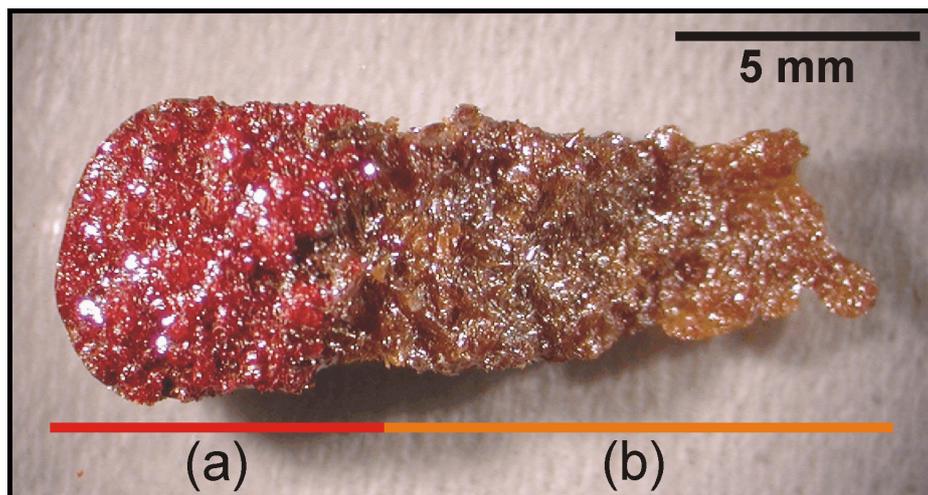


Abbildung 4.73: Regulus des Ansatzes mit der Zusammensetzung  $\text{Rb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{In}_3\text{S}_5$  ( $x = 0.6$ ) nach siebentägigem Tempern bei  $800\text{ °C}$ . Der thalliumreichste  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ -Mischkristall (a, rote Kristalle) und der rubidiumreichste  $\text{TlIn}_3\text{S}_5$ -Mischkristall (b, orangefarbene Kristalle) sind deutlich separiert voneinander auskristallisiert.

In Tabelle 4.41 sind die verfeinerten Gitterkonstanten der  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ -Mischkristalle aufgeführt. Das aus den gelb-orangefarbenen Kristallen resultierende Pulverdiffraktogramm entspricht dem der Verbindung  $\text{TlIn}_3\text{S}_5$ .

Tabelle 4.41: Verfeinerte Gitterparameter der Mischkristalle  $\text{Rb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{In}_3\text{S}_5$ .

$\text{Rb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{In}_3\text{S}_5$	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\beta / ^\circ$	$V / \text{Å}^3$
$x = 0$	12.3881(7)	3.7766(2)	15.3859(9)	112.477(6)	665.15(5)
$x = 0.2$	12.3678(5)	3.7759(2)	15.3674(7)	112.584(4)	662.62(4)
$x = 0.4$	12.3500(9)	3.7735(4)	15.345(2)	112.705(9)	659.71(8)
$x = 0.5$	12.3264(6)	3.7730(1)	15.3348(7)	112.791(4)	657.49(4)
$x = 0.6$	12.3144(9)	3.7712(3)	15.329(1)	112.790(7)	656.31(6)

Bei diesen Substitutionen muss geklärt werden, ob in  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$   $\text{Rb}^+$ -Ionen durch  $\text{Tl}^+$ -Ionen oder  $\text{In}^{3+}$ -Ionen durch dreiwertige Thallium-Ionen ausgetauscht werden. Die zuletzt genannte Variante kann ausgeschlossen werden. Dies lässt sich anhand einer Betrachtung der effektiven Ionenradien der beteiligten Elemente und den beobachteten Verschiebung der Pulverdiffraktogramme hin zu größeren Winkeln zeigen: In Abbildung 4.74 sind die effektiven Ionenradien [32] von Indium, Rubidium und Thallium als Säulendiagramm dargestellt. Tetraedrisch ( $\text{CN} = 4$ ) bzw. oktaedrisch ( $\text{CN} = 6$ ) koordinierte  $\text{In}^{3+}$ -Ionen besitzen einen geringeren effektiven Ionenradius als entsprechend koordinierte  $\text{Tl}^{3+}$ -Ionen. Eine Substitution von  $\text{In}^{3+}$ -Ionen durch größere  $\text{Tl}^{3+}$ -Ionen würde zu einer Verschiebung der Reflexlagen zu kleineren Winkeln im Pulverdiffraktogramm führen. Tatsächlich wird aber eine Verschiebung der Reflexlagen hin zu größeren Winkeln beobachtet. Eine Substitution der größeren  $\text{Rb}^+$ -Ionen durch die kleineren  $\text{Tl}^+$ -Ionen führt zu einer dem Experiment konformen Verschiebung der Reflexlagen. Daher kann in diesem Fall von einer Substitution der

$Rb^+$ -Ionen durch  $Tl^+$ -Ionen ausgegangen werden. Dieser Befund konnte anhand einer Einkristallstrukturuntersuchung an einem Mischkristall aus einem Ansatz der Bruttozusammensetzung „ $Rb_{0,8}Tl_{0,2}In_3S_5$ “ verifiziert werden.

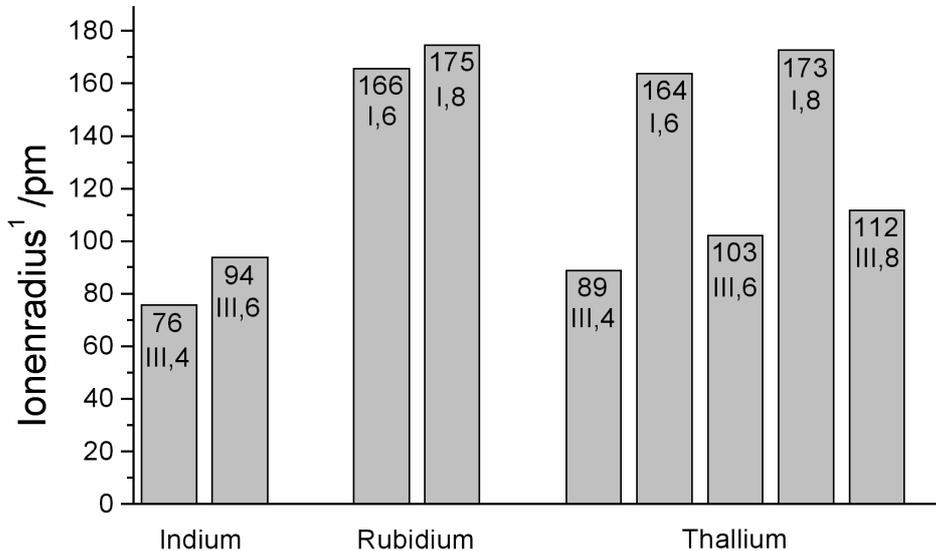


Abbildung 4.74: „Effektive Ionenradien“ nach SHANNON [32] für Indium-, Rubidium- und Thalliumionen. In der oberen Säulenhälfte sind jeweils der Ionenradius in pm, die Ionenladung (römische Ziffern) und die Koordinationszahl (CN) angegeben.

#### 4.8.5.3 Einkristallstrukturuntersuchung an $Rb_{0,86}Tl_{0,14}In_3S_5$

In allen getemperten Proben der Mischkristallreihe  $Rb_{1-x}Tl_xIn_3S_5$  mit  $x \leq 0.6$  finden sich dunkelrote, transparente Kristalle deren Habitus demjenigen der Verbindungen  $CsIn_3S_5$  und  $RbIn_3S_5$ , mit der charakteristisch strukturierten Oberfläche und der Tendenz zur Ausbildung verwachsener Konglomerate, gleichen. In den Ansätzen mit einem Thalliumgehalt von  $x = 0.6, 0.5$  und  $0.4$  fanden sich keine, für eine befriedigende Einkristallstrukturanalyse, geeigneten Kristalle. Untersuchungen an Kristallen, die insbesondere aus einem Ansatz mit  $x = 0.5$  separiert wurden, erbrachten nur unbefriedigende Ergebnisse mit sehr schlechten Gütefaktoren bei der Verfeinerung im  $MIn_3S_5$ -Strukturmodell. Alle untersuchten Kristalle zeigten die gleiche systematische Verzwilligung wie sie auch bei den Verbindungen  $MIn_3S_5$  ( $M = Rb, Cs$ ) beobachtet wurden.

Im Gegensatz dazu sind die Kristalle in dem thalliumarmen Ansatz mit der Bruttozusammensetzung  $Rb_{0,8}Tl_{0,2}In_3S_5$  ( $x = 0.2$ ) deutlich weniger verwachsen und zeigen eine geringere Strukturierung der Oberfläche.

Ein für eine Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristall ausreichender Qualität konnte isoliert und auf dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer (IPDS) vermessen werden. Die Analyse der gemessenen Reflex-Positionen im reziproken Raum (RECIPE [64]) zeigte allerdings, dass es sich auch hierbei wiederum um eine systematisch verzwilligte Spezies handelte. Die beiden

Zwillingsdomänen wurden gemäß der in Kapitel 4.4.3.1 beschriebenen Methode getrennt und simultan integriert (TWIN [70]). Für die weitere Strukturverfeinerung mit dem  $MIn_3S_5$ -Strukturmodell wurde der Datensatz mit dem besseren inneren  $R$ -Wert gewählt.

Für die Rb-Lagen wurde während der Verfeinerung eine Mischbesetzung Rb/Tl ( $\Sigma sof = 1$ ) zugrunde gelegt (Tabelle 4.42). Erwartungsgemäß wird ausschließlich eine Substitution der  $Rb^+$ -Ionen durch  $Tl^+$ -Ionen beobachtet (vgl. Abbildung 4.75), alle Indium-Lagen sind im Rahmen der Standardabweichung vollbesetzt, d.h. eine Substitution von Indium durch Thallium kann ausgeschlossen werden.

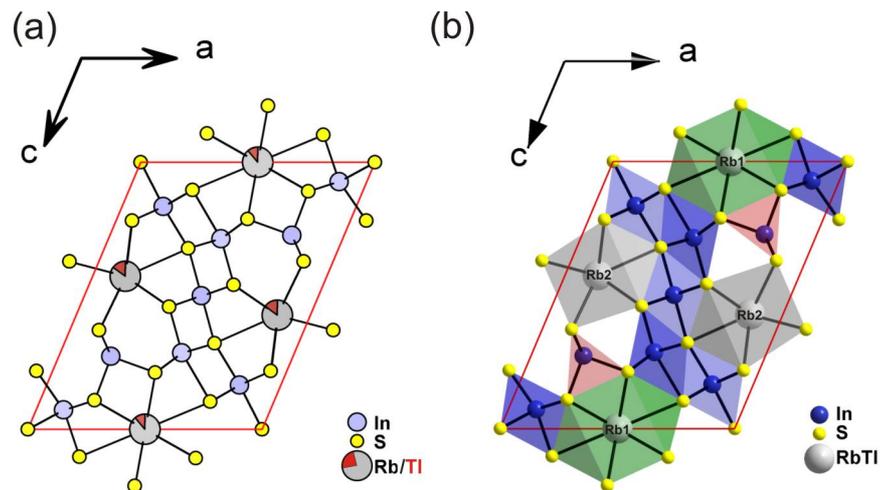


Abbildung 4.75: Projektionen der Kristallstruktur von  $Rb_{0.86}Tl_{0.14}In_3S_5$  entlang  $[010]$ : Zur Verdeutlichung der Rb/Tl-Mischbesetzung der Lagen  $1d$  (Rb1/RT11) und  $2n$  (Rb2/TI2) sind die Rb(Tl)-Atome entsprechend ihrer Besetzungsfaktoren ( $sof$ ) als Sektoriagramme dargestellt (grau: Rubidium; rot: Thallium; weiß: Unterbesetzung) (a). Die Projektion in Polyederdarstellung dient zur besseren Orientierung (b).

Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind im Anhang in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die Lage- und äquivalent isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 8.2 und Tabelle 8.8 aufgeführt.

Tabelle 4.42: Tl1/Rb1- und Tl2/Rb2-Mischbesetzungen in  $Rb_{0.86}Tl_{0.14}In_3S_5$  (Raumtemperatur).

Atom	Wyck.	$sof$
Tl1	$1d$	<b>0.11(1)</b>
Tl2	$2n$	<b>0.148(8)</b>
Rb1	$1d$	<b>0.89(1)</b>
Rb2	$2n$	<b>0.852(8)</b>

4.8.5.4 Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) an  $Rb_{0.86}Tl_{0.14}In_3S_5$ 

Ein erster qualitativer Nachweis von Thallium- in den beobachteten Kristallen konnte mittels EDX-Analyse erbracht werden. Das EDX-Spektrum in Abbildung 4.76 zeigt deutlich den Peak der Tl-L $\alpha$ -Linie. Zur Verifizierung des durch die Röntgeneinkristallstrukturanalyse ermittelten Thalliumgehalts wurde eine quantitative Analyse mit dem WDX-System durchgeführt. Als Standards dienten  $RbIn_3S_5$  und  $TlIn_3S_5$ . Um eine ausreichende Leitfähigkeit zu gewährleisten wurden die Proben und Standardsubstanzen vor der Messung mit Kohlenstoff bedampft. Die Messung wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Probenstrom von 10 nA durchgeführt. Zur Berechnung der Zusammensetzung wurde das  $\Phi(\rho z)$ -Korrekturmodell [88] verwendet. In Tabelle 4.43 ist das Ergebnis den berechneten Werten unter Annahme der Zusammensetzung  $Rb_{0.75}Tl_{0.19}In_3S_5$  gegenübergestellt. Die Ergebnisse stimmen im Rahmen der Messbedingungen recht gut überein und bestätigen den geringen Thalliumgehalt in den beobachteten Kristallen.

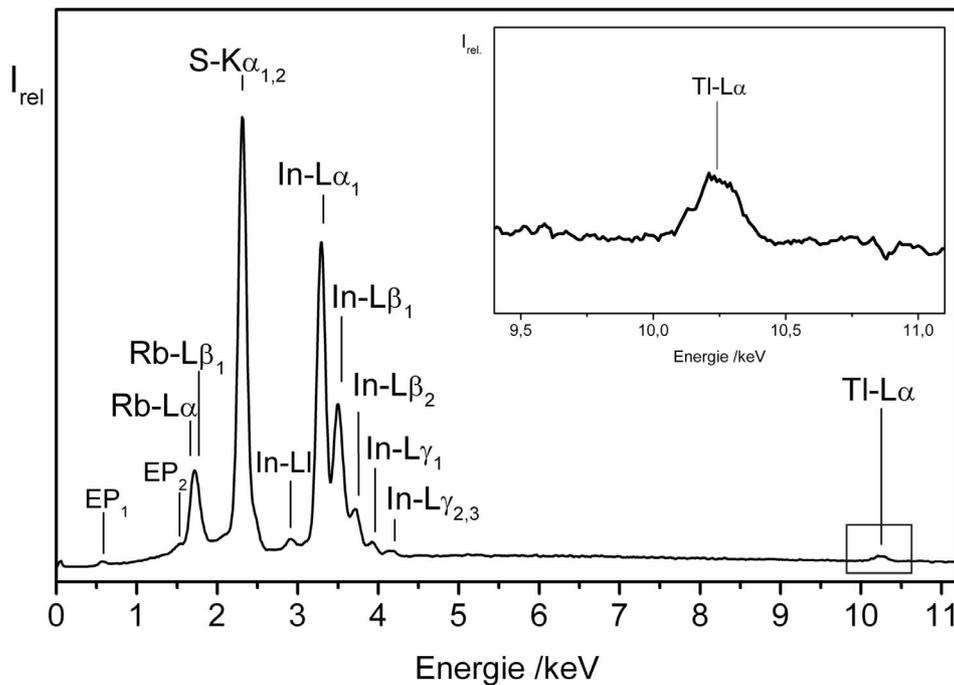


Abbildung 4.76: EDX-Spektrum (20 kV) eines Kristalls aus einem Ansatz mit der Bruttozusammensetzung „ $Rb_{0,8}Tl_{0,2}In_3S_5$ “. Der Peak der Tl-L $\alpha$ -Linie ist rechts oben vergrößert dargestellt.

Tabelle 4.43: Messergebnis einer quantitativen WDX-Analyse des

Element	At-% (gemessen)	At-% (berechnet, $Rb_{0.86}Tl_{0.14}In_3S_5$ )
Thallium	1.50	1.56
Rubidium	8.64	9.56
Indium	34.53	33.33
Schwefel	55.33	55.56

4.8.6 Die Mischkristallreihe  $RbIn_{3-x}Cr_xS_5$ 

Die Präparation der Mischkristalle  $RbIn_{3-x}Cr_xS_5$  ( $x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5$ ) erfolgte entsprechend der in Kapitel 4.2 beschriebenen Methode. Rubidiumazid wurde in Gegenwart von InS zersetzt und die benötigte Menge Chrom und Schwefel in Form von  $Cr_2S_3$  bzw. elementarem Schwefel unter Schutzgas dem Reaktionsgemenge hinzugefügt. Nach dem Aufschmelzen ( $1000^\circ C$ ) und anschließendem Abschrecken wurden die homogenisierten Gemenge ca. 7 Tage bei  $800^\circ C$  getempert.

Für eine erste Beurteilung wurden die erhaltenen Proben lichtmikroskopisch untersucht. In den Ansätzen mit  $x = 0.5, 1.0$  und  $1.5$  konnten eine Vielzahl dunkelroter Kristalle beobachtet werden, die dem Habitus der reinen Verbindung  $RbIn_3S_5$  gleichen. Auch die hier beobachteten Mischkristalle zeigen eine stark strukturierte Oberfläche (schichtförmiger Aufbau).

Zur Charakterisierung der erhaltenen Produkte wurde jeweils die Hälfte des Regulus homogenisiert und anschließend mit dem SIEMENS D5000 Pulverdiffraktometer vermessen. Die resultierenden Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 4.77, im Vergleich mit den aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen von  $RbIn_3S_5$ ,  $RbCr_5S_8$  [86] und  $RbInS_2$  [41], dargestellt. Demnach entsprechen die Diffraktogramme der Mischkristalle mit  $x = 0.5$  und  $x = 1$  dem Reflexmuster von  $RbIn_3S_5$ . Mit steigendem Chromgehalt beobachtet man eine zunehmende Verschiebung der Reflexlagen von  $RbIn_3S_5$  hin zu größeren  $2\theta$ -Werten. Diese Verschiebung ist mit einer Substitution von  $In^{3+}$ -Ionen durch kleinere  $Cr^{3+}$ -Ionen konform (Effektiver Ionenradius nach SHANNON [32]:  $r(In^{3+}, CN: 6) = 0.94 \text{ \AA}$ ,  $r(Cr^{3+}, CN: 6) = 0.755 \text{ \AA}$ ). Erwartungsgemäß nimmt das Volumen der Elementarzelle mit steigendem Chromgehalt ab. Die verfeinerten Gitterparameter sind in Tabelle 4.44 zusammengefasst. Ab einem Chromgehalt von  $x \geq 1.5$  werden zunehmend Fremdreﬂexe beobachtet. So treten in dem Pulverdiffraktogramm einer homogenisierten Probe mit  $x = 1.5$  eine Vielzahl von Fremdreﬂexen auf. Es zeigt sich, dass es sich hierbei um die überlagerten Diffraktogramme der beiden Verbindungen  $RbCr_5S_8$  und  $RbInS_2$  handelt. In den Pulverdiffraktogrammen mit  $x = 2$  und  $x = 2.5$  werden keine für  $RbIn_{3-x}Cr_xS_5$ -Mischkristalle charakteristischen Reflexe beobachtet. Es verbleiben die überlagerten Pulverdiffraktogramm der Verbindungen  $RbCr_5S_8$  und  $RbInS_2$  oder Mischkristalle dieser Verbindungen.

Tabelle 4.44: Verfeinerte Gitterparameter der Mischkristalle  $RbIn_{3-x}Cr_xS_5$ .

$RbIn_{3-x}Cr_xS_5$	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / ^\circ$	$V / \text{\AA}^3$
$x = 0$	12.3881(7)	3.7766(2)	15.3859(9)	112.477(6)	665.15(5)
$x = 0.5$	12.371(1)	3.7665(5)	15.326(1)	112.943(7)	657.62(8)
$x = 1$	12.3600(8)	3.7657(2)	15.3210(9)	112.901(6)	656.89(5)

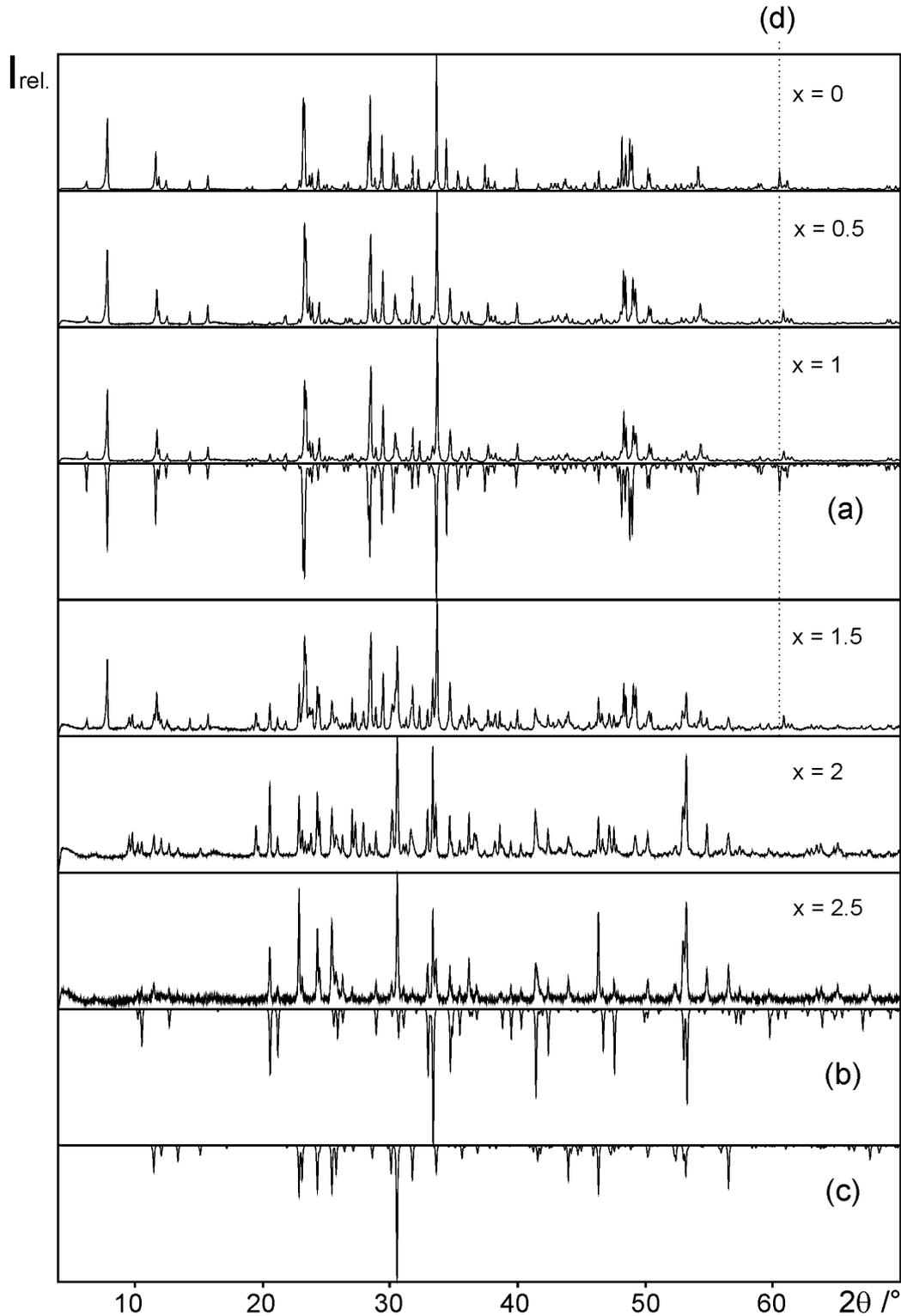


Abbildung 4.77: Pulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe „ $RbIn_{3-x}Cr_xS_5$ “ im Vergleich mit den aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen von  $RbIn_3S_5$  (a),  $RbCr_5S_8$  (b) und  $RbInS_2$  (c). Die Hilfslinie (d) soll die mit steigendem Chromgehalt zunehmende Verschiebung zu größeren  $2\theta$ -Werten verdeutlichen.

Die pulverröntgenographischen Untersuchungen am Bulkmaterial lassen vermuten, dass maximal 10% der Indiumatome in  $RbIn_3S_5$  durch Cr substituiert werden können.

#### 4.8.6.1 Einkristallstrukturuntersuchung an $RbIn_{2.9}Cr_{0.1}S_5$

In den getemperten Proben der Mischkristalle  $RbIn_{3-x}Cr_xS_5$  ( $x = 0.5, 1$ ) treten eine Vielzahl dunkelroter, überwiegend stark verwachsener Kristalle auf, deren Habiti denjenigen der Verbindungen  $MIn_3S_5$  ( $M = Rb, Cs$ ) entsprechen. Aus einem Ansatz mit der Bruttozusammensetzung „ $RbIn_2CrS_5$ “ gelang die Separation eines geeigneten Kristalls der unter dem Polarisationsmikroskop eine gleichmäßige Auslöschung aufwies. Dieser Kristall wurde auf dem Flächendetektor-Einkristalldiffraktometer (STOE IPDS) vermessen.

Dass eine Substitution von  $In^{3+}$ - durch  $Cr^{3+}$ -Ionen möglich ist, konnte bereits im vorhergehenden Kapitel anhand von pulverröntgenographischen Untersuchungen gezeigt werden. In Tabelle 4.45 sind die durch Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen (IPDS) ermittelten Gitterkonstanten des Mischkristalls denjenigen von  $RbIn_3S_5$  gegenübergestellt. Alle Zellparameter zeigen im Vergleich zu entsprechenden Werten der reinen Verbindung ( $RbIn_3S_5$ ) eine Abnahme. Insbesondere das um etwa  $12 \text{ \AA}^3$  kleiner Zellvolumen liefert einen deutlichen Hinweis auf eine Substitution von  $In^{3+}$ - durch kleinere  $Cr^{3+}$ -Ionen (Effektiver Ionenradius nach SHANNON [32]:  $r(In^{3+}, CN: 6) = 0.94 \text{ \AA}$ ,  $r(Cr^{3+}, CN: 6) = 0.755 \text{ \AA}$ ).

Tabelle 4.45: Vergleich der Gitterkonstanten (IPDS) von  $RbIn_3S_5$  mit den Gitterkonstanten eines Mischkristalls aus einem Ansatz mit der Bruttozusammensetzung  $RbIn_2CrS_5$ .

Zellparameter	Mischkristall $RbIn_{3-x}Cr_xS_5$	$RbIn_3S_5$
$a / \text{\AA}$	12.313(1)	12.372(2)
$b / \text{\AA}$	3.7575(3)	3.7700(2)
$c / \text{\AA}$	15.261(2)	15.376(2)
$\beta / ^\circ$	112.85(1)	112.46(1)
$V / \text{\AA}^3$	650.7(1)	662.8(2)

Zur Lokalisierung der  $Cr^{3+}$ -Ionen auf den kristallographisch unterschiedlichen Indium-Lagen wurde zunächst das Strukturmodell von  $RbIn_3S_5$  unter Vernachlässigung von Chrom verfeinert. Eine Unterbesetzung der In1- ( $sof = 0.918(5)$ ) sowie In4-Lagen ( $sof = 0.965(5)$ ) lieferte einen Hinweis auf eine Teilbesetzung dieser Positionen durch  $Cr^{3+}$ . Alle weiteren Indium-Lagen (In2, In3 und In5) sind im Rahmen der dreifachen Standardabweichung vollbesetzt. Der Vergleich mit Besetzungsfaktoren, die anhand der reinen  $RbIn_3S_5$ -Verbindung ermittelt wurden, schränkt diese Argumentation bezüglich der In4-Lage ein, da hier ebenfalls eine vergleichbare Unterbesetzung beobachtet wird (Tabelle 4.46). Es wurde deshalb ein weiteres Kriterium zur Ermittlung der durch Chrom substituierten Lagen verwendet. Die In(Cr)–S-Bindungslängen im Mischkristall sollten sich durch den Einbau von Chrom deutlich verkürzen. In Tabelle 4.47 sind die In(Cr)–S-Bindungslängen der ersten Koordinationssphäre des Mischkristalls und die entsprechenden In–S-Bindungslängen in  $RbIn_3S_5$  im Vergleich dargestellt. Wie erwartet beobachtet man für die In1(Cr1)–S-Bindung im Durchschnitt eine um  $0.026 \text{ \AA}$  geringere Bindungslänge. Das tetraedrisch durch Schwefel

umgebene In4 zeigt keine signifikante Abweichung der Bindungslänge. Eine Mischbesetzung auf dieser Lage kann deshalb ausgeschlossen werden. Darüber hinaus zeichnet sich die In1-Lage durch den geringsten mittleren In-S-Abstand der vier kristallographisch inäquivalenten  $InS_6$ -Oktaeder in reinem  $RbIn_3S_5$  aus und bietet somit den kleineren  $Cr^{3+}$ -Ionen die energetisch günstigste Position zur Substitution (vgl. MAPLE-Werte in Tabelle 4.13).

Tabelle 4.46: Vergleich der Besetzungsfaktoren von  $RbIn_{2.9}Cr_{0.1}S_5$  und  $RbIn_3S_5$ .

	<b>RbIn<sub>2.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>S<sub>5</sub></b>	<b>RbIn<sub>3</sub>S<sub>5</sub></b>
<b>Atom</b>	<b>sof</b>	<b>sof</b>
Cr1	0.16	-
In1	0.845(5)	1
In2	1	1
In3	1	1
In4	0.964(5)	0.963(7)
In5	1	1
S1	1	1
S2	1	1
S3	1	1
S4	1	1
S5	1	1
S6	1	1
S7	1	1
S8	0.96(2)	1
Rb1	0.96(1)	0.91(2)
Rb2	0.917(7)	0.86(1)

Für die abschließende Verfeinerung wurde eine Mischbesetzung In1/Cr1 zugrunde gelegt. Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind im Anhang in Tabelle 8.4 wiedergegeben. Die Lage- und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 8.5 und Tabelle 8.6 aufgeführt. Aus der Verfeinerung resultiert eine Zusammensetzung, die mit  $x = 0.1$  ( $RbIn_{2.9}Cr_{0.1}S_5$ ) einen deutlich geringeren Chromgehalt aufweist, als es der Bruttoeinwaage  $RbIn_2CrS_5$  entsprechen würde.

Tabelle 4.47: Vergleich der Abstände der In-S-Koordinationspolyeder von  $RbIn_{2.9}Cr_{0.1}S_5$  und  $RbIn_3S_5$ .

<b><math>RbIn_{2.9}Cr_{0.1}S_5</math> - Mischkristall</b>			<b><math>RbIn_3S_5</math></b>		
<b>Zentralatom</b>	<b>Ligand</b>	<b>Abstand /Å</b>	<b>Zentralatom</b>	<b>Ligand</b>	<b>Abstand /Å</b>
<b>In1-</b>	S7	2.528(3)	<b>In1-</b>	S7	2.582(4)
	S1 (2×)	2.564(2)		S1	2.595(4)
	S3 (2×)	2.581(2)		S3	2.612(4)
	S8	2.601(1)		S8	2.638(1)
	∅	<b>2.570</b>		∅	2.606
<b>In2-</b>	S4 (4×)	2.595(2)	<b>In2-</b>	S4	2.610(4)
	S7 (2×)	2.640(3)		S7	2.642(4)
	∅	<b>2.610</b>		∅	2.621
<b>In3-</b>	S4	2.527(3)	<b>In3-</b>	S4	2.532(6)
	S2 (2×)	2.563(2)		S2	2.568(3)
	S7 (2×)	2.604(2)		S7	2.612(3)
	S1	2.953(3)		S1	3.029(6)
	∅	<b>2.636</b>		∅	2.654
<b>In4-</b>	S6 (2×)	2.425(2)	<b>In4-</b>	S6	2.426(3)
	S2	2.476(3)		S2	2.475(5)
	S5	2.484(3)		S5	2.477(5)
	∅	<b>2.453</b>		∅	2.451
<b>In5-</b>	S3	2.503(3)	<b>In5-</b>	S3	2.529(6)
	S5 (2×)	2.531(2)		S5	2.541(3)
	S1	2.590(3)		S1	2.610(5)
	S8 (2×)	2.8461(6)		S8	2.8577(9)
	∅	<b>2.641</b>		∅	2.656

#### 4.8.6.2 Elektronenstrahlmikroanalysen (ESMA) an $RbIn_{2.9}Cr_{0.1}S_5$

An dem röntgenographisch (Einkristallstrukturanalyse) untersuchten Kristall wurden zunächst qualitative Elektronenstrahlmikroanalysen mit dem EDX-System durchgeführt. In Abbildung 4.78 ist ein entsprechendes EDX-Spektrum dieser Untersuchungen dargestellt. Der Chromgehalt ist eindeutig am Peak der Cr- $K\alpha$  Linie zu erkennen

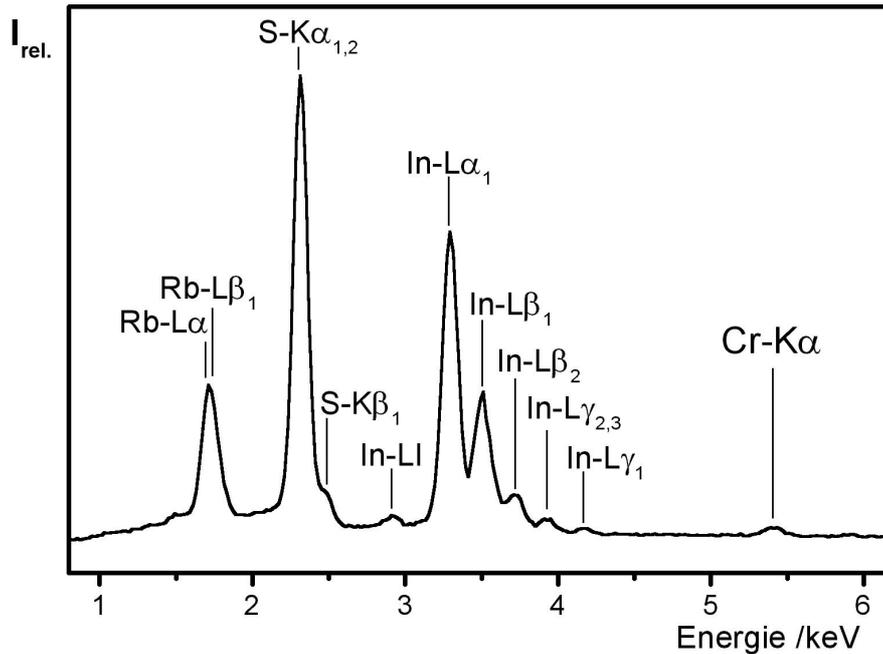


Abbildung 4.78: EDX-Spektrum eines Kristalls aus einem Ansatz mit der Bruttozusammensetzung  $RbIn_2CrS_5$ . Der Peak der  $Cr-K\alpha$ -Linie bestätigt eindeutig den Chromgehalt in dem untersuchten Kristall.

Zur Verifizierung der anhand der Strukturverfeinerung ermittelten Zusammensetzung wurden zusätzlich quantitative Analysen mit dem WDX-System durchgeführt. Als Standards dienten elementares Cr und  $RbInS_2$ . Um eine ausreichende Leitfähigkeit zu gewährleisten wurden Probe und  $RbInS_2$ -Standard vor der Messung mit Kohlenstoff bedampft. Die Messung wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Probenstrom von 10 nA durchgeführt. Zur Berechnung der Zusammensetzung wurde das  $\Phi(\rho z)$ -Korrekturmodell [88] verwendet. In Tabelle 4.48 ist das Ergebnis den, unter Annahme der Zusammensetzung  $RbIn_{2,9}Cr_{0,1}S_5$ , berechneten Werten (At-%) gegenübergestellt.

Tabelle 4.48: Messergebnis der quantitativen WDX-Analyse des Einkristalls der Röntgenstrukturanalyse im Vergleich zu berechneten Werten, unter Annahme der Zusammensetzung  $RbIn_{2,9}Cr_{0,1}S_5$ .

Element	At-% (gemessen)	At-% (berechnet, $RbIn_{2,9}Cr_{0,1}S_5$ )
Rubidium	12.87	11.11
Schwefel	53.89	55.55
Indium	31.44	32.22
Chrom	1.81	1.11

Die quantitative WDX-Analyse bestätigt den nur geringen Einbau des Übergangsmetalls Chrom in die Kristallstruktur von  $RbIn_3S_5$ . Die Unterschiede zwischen der röntgenographisch und der auf Basis einer WDX-Analyse ermittelten Zusammensetzung sind möglicherweise auf die starke Strukturierung der Kristalloberfläche zurückzuführen. Für quantitative Analysen ist es unerlässlich,

dass die Probenoberfläche absolut glatt ist und senkrecht zum Elektronenstrahl ausgerichtet wird. Diese Grundvoraussetzung war hier nicht gegeben, wie die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des vermessenen Kristalls (Abbildung 4.79) zeigt.

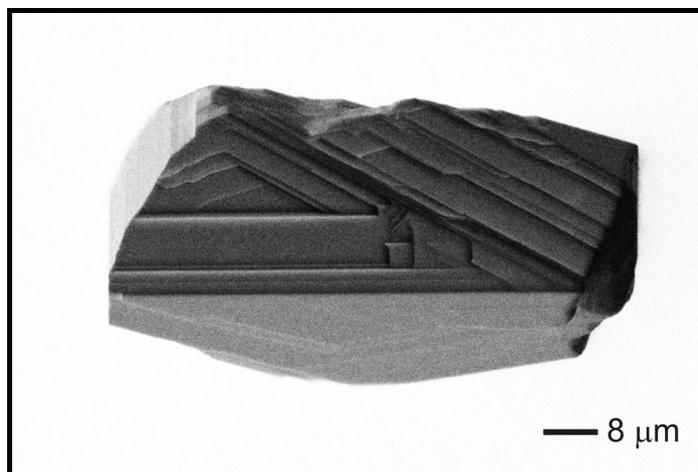


Abbildung 4.79: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (BE) des mittels Einkristallstrukturanalyse und quantitativer WDX-Analyse charakterisierten  $RbIn_{2.9}Cr_{0.1}S_5$ -Mischkristalls.

#### 4.8.6.3 Realstruktur von $RbIn_{2.9}Cr_{0.1}S_5$

Inwieweit sich die Substitution auf die Ausbildung von Kristalldefekten auswirkt wurde mittels HRTEM untersucht (L. KIENLE).

Eine polysynthetische Verzwilligung wurde im Gegensatz zu der reinen Verbindung ( $RbIn_3S_5$ ) nur *in Ausnahmefällen* gefunden. Auch Realstrukturvarianten [79], die nicht im Zusammenhang mit der Verzwilligung stehen (Verschiebung von Teilstrukturen) sind selten. Eine eingehende Analyse der geometrischen Verhältnisse des Mischkristalls im Vergleich zur reinen Indiumverbindung führt zu keiner eindeutigen Erklärung der Verminderung der Zahl der Domänengrenzen. Möglicherweise handelt es sich um ein rein statistisches Problem, verursacht durch die Ausordnung von Chrom auf *eine* der fünf Indiumpositionen.

# TEIL III

## SPEZIELLER TEIL

### $K_2In_{12}Se_{19}$

#### 5 Die Verbindung $K_2In_{12}Se_{19}$ – Diffuse Streuung und Domänenstruktur

##### 5.1 Allgemeines

Auf der Suche nach weiteren gemischtvalenten Verbindungen in den ternären Systemen Alkalimetall-Indium-Chalkogen wurden auf der Grundlage des in Kapitel 2.3 beschriebenen Baukastenprinzips systematische Untersuchungen durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden unter anderem auch Syntheseveruche auf der Basis der dort beschriebenen allgemeinen Formel  $[M^+]_2[(In_2)^{4+}]_m [In^{3+}]_n [S^{2-}]_{(2m+(3n/2)+2)}$  ( $m = 1, 2, 3, \dots$ ;  $n = 0, 2, 4, \dots$ ), die denkbare Kombinationen von  $[M^+]$ ,  $[(In_2)^{4+}]$  und  $[In^{3+}]$  beschreibt, durchgeführt. Für  $m = 3$  und  $n = 4$  ergibt sich die Bruttozusammensetzung „ $K_2In_{10}S_{13}$ “, die auch aus einer Kombination bzw. Addition der bekannten, gemischtvalenten Strukturtypen  $KIn_5S_6$  und  $KIn_5S_7$  abgeleitet werden kann. Präparationsversuche mit dieser Zusammensetzung führten bei den gewählten Präparationsbedingungen für Schwefel als Anion nicht zu einem neuen Feststoff. Im Gegensatz dazu wurden nach der Präparation und Wärmebehandlung des entsprechenden Selenansatzes („ $K_2In_{10}Se_{13}$ “) schön ausgebildete, zum Teil Millimeter große dunkelrote Kristalle beobachtet.

##### 5.2 Erste Charakterisierung

Für eine erste Charakterisierung des aus dem Synthesansatz der Bruttozusammensetzung „ $K_2In_{10}Se_{13}$ “ erhaltenen Feststoffs wurden rasterelektronenmikroskopische (REM, ESMA), pulverröntgenographische (XRPD) und thermoanalytische Untersuchungen (DTA) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden dargestellt.

###### 5.2.1 Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse

In Abbildung 5.1 ist die Morphologie der erhaltenen Kristalle anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dargestellt. Der Feststoff kristallisiert in Form sehr

schön ausgebildeter, zum Teil Millimeter großer, polygonaler Kristalle.

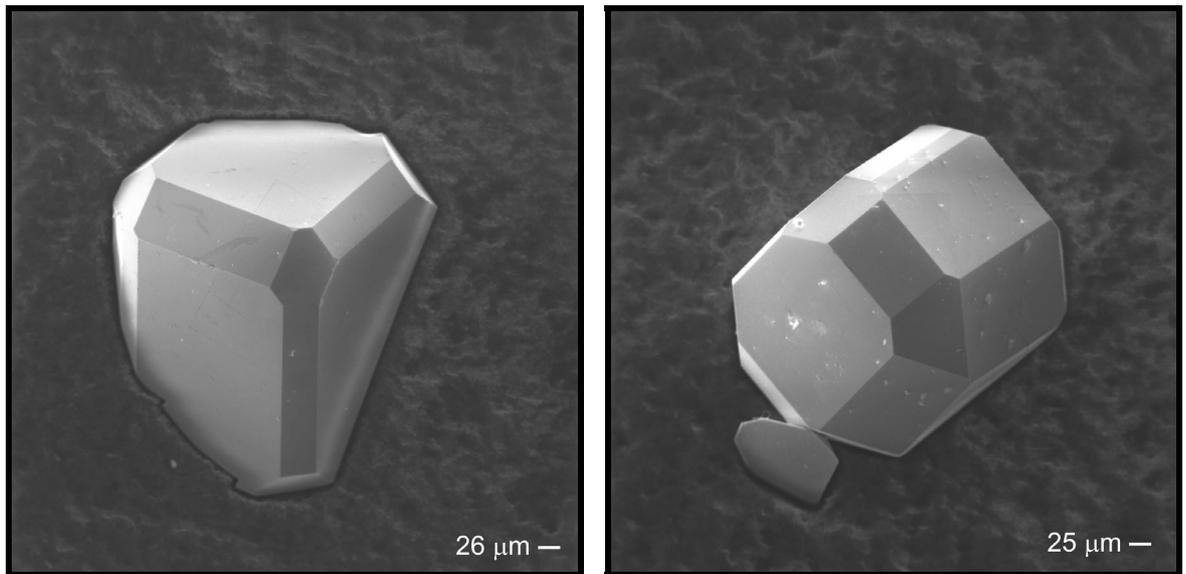


Abbildung 5.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen typischer  $K_2In_{12}Se_{19}$ -Kristalle (SE-Detektor, 20 kV).

Zur Überprüfung der Zusammensetzung der erhaltenen Kristalle wurden qualitative und quantitative Elektronenstrahlmikroanalysen durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden mit dem WDX-System durchgeführt, da Kalium mit dem EDX-System nicht eindeutig neben Indium nachgewiesen werden kann. Die Kalium- $K\alpha$ -Linie wird aufgrund der unzureichenden Auflösung des EDX-Systems von der Indium- $L\alpha$ -Linie überdeckt. Das in Abbildung 5.2 dargestellte WDX-Spektrum zeigt eindeutig, dass die Kristalle Kalium und Indium enthalten. Der Selengehalt konnte ebenfalls mit dem WDX- und EDX-System bestätigt werden.

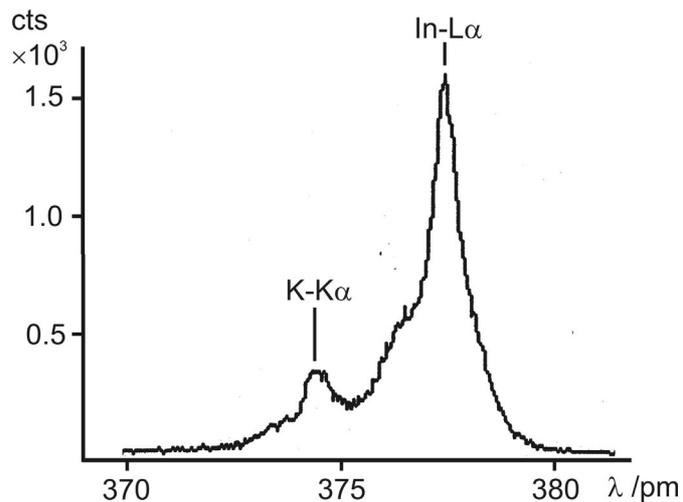


Abbildung 5.2: Ausschnitt eines qualitativen WDX-Scans

Für die quantitative Elektronenstrahlmikroanalyse mit dem WDX-System diente als Standard  $KInSe_2$ . Die Messung wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem

Probenstrom von 10 nA durchgeführt. Zur Berechnung der Zusammensetzung wurde das  $\Phi(\rho z)$ -Korrekturmodell [88] verwendet. Das Ergebnis der Messung ist in Tabelle 5.1 im Vergleich mit der theoretischen Zusammensetzung der erwarteten Summenformel  $K_2In_{10}Se_{13}$  und einer alternativen Summenformel ( $K_2In_{12}Se_{19}$ ) aufgeführt. Der Vergleich der Zusammensetzungen zeigt eine deutliche Abweichung im Falle der Summenformel  $K_2In_{10}Se_{13}$ , die damit nahezu ausgeschlossen werden konnte. Eine bessere Übereinstimmung zeigt die alternative Zusammensetzung mit der Summenformel  $K_2In_{12}Se_{19}$ , einer möglichen neuen Verbindung auf dem quasibinären Schnitt  $K_2Se-In_2Se_3$  mit einem Verhältnis der binären Randphasen von 1:9<sup>15</sup>.

Tabelle 5.1: Messergebnis einer quantitativen WDX-Analyse an einem Kristall aus einem Reaktionsansatz mit der Einwaage „ $K_2In_{10}Se_{13}$ “ im Vergleich mit den berechneten Werten unter Annahme der Zusammensetzungen  $K_2In_{10}Se_{13}$  und  $K_2In_{12}Se_{19}$ .

Element	Messergebnis (At.-%)	Zusammensetzungen (At.-%)	
		Erwartet: „ $K_2In_{10}Se_{13}$ “	Alternativ: „ $K_2In_{12}Se_{19}$ “
Kalium	6.62	8.00	6.06
Indium	33.97	40.00	36.36
Selen	59.41	52.00	57.58

<sup>15</sup> Es sei an dieser Stelle vorweggenommen, dass die Richtigkeit dieser Zusammensetzung anhand von Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen bestätigt werden konnte.

### 5.2.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen

Mit der Kenntnis der Zusammensetzung  $K_2In_{12}Se_{19}$  (ESMA) wurden entsprechende Ansätze präpariert<sup>16</sup> und daraus makroskopische Kristalle separiert, homogenisiert und mit dem Siemens D5000 Pulverdiffraktometer in Transmission ( $CuK\alpha_1$ -Strahlung) vermessen (Abbildung 5.3). Das Diffraktogramm kann unter Vorgabe eines trigonalen Kristallsystems vollständig indiziert werden (Gitterkonstanten:  $a = 13.8555(6)$  Å,  $c = 17.5832(9)$  Å und  $V = 2919.8(2)$  Å<sup>3</sup>), die integrale Auslöschung des Bravaistyps  $R$  ist erfüllt.

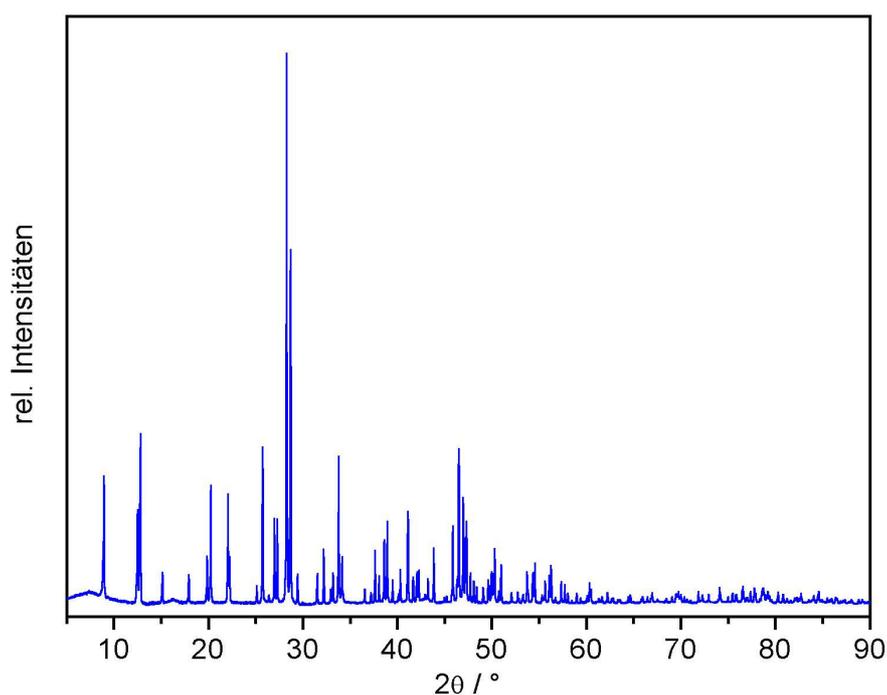


Abbildung 5.3: Pulverdiffraktogramm einer homogenen Probe aus einem bei 680 °C getemperten Reaktionsansatz der Zusammensetzung „ $K_2In_{12}Se_{19}$ “.

### 5.2.3 Thermoanalytische Untersuchungen

Das Schmelzverhalten der neuen Verbindung ( $K_2In_{12}Se_{19}$ ) wurde differenzthermisch (DTA) untersucht. Ein Ausschnitt aus einer DTA-Messung ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Aufheizkurve (obere Kurve) zeigt bei  $T_{\text{onset}} = 730$  °C einen ausgeprägten endothermen Effekt, bei dem es sich um die Schmelztemperatur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  handelt. In der Abkühlkurve werden zwei exotherme Effekte beobachtet, die auf ein inkongruentes Schmelzverhalten schließen lassen.

<sup>16</sup> Die optimierte Präparationsmethode ist in Kapitel 5.3 beschrieben.

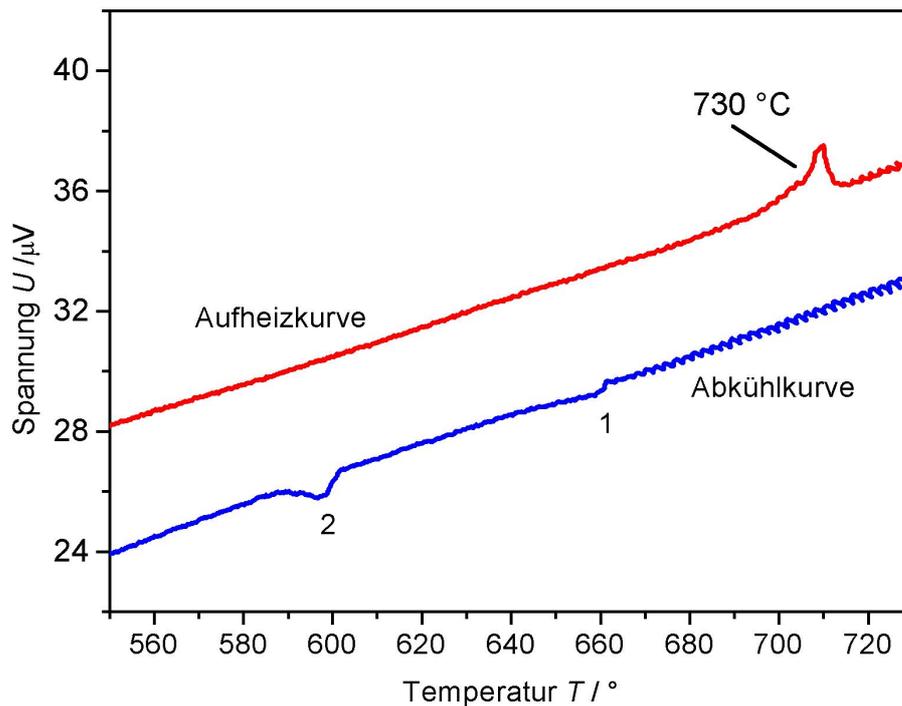


Abbildung 5.4: Ausschnitt aus einer DTA-Messung der Verbindung  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Die Aufheizkurve zeigt einen ausgeprägten endothermen Effekt bei  $T_{\text{onset}} = 730$   $^{\circ}C$ . Zwei exotherme Effekte in der Abkühlkurve lassen auf ein inkongruentes Schmelzverhalten schließen.

### 5.3 Präparation von $K_2In_{12}Se_{19}$

Die Synthese von  $K_2In_{12}Se_{19}$  erfolgt direkt aus den Elementen. Dazu werden die Elemente im stöchiometrischen Verhältnis unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einer Glove-Box in ausgeheizte Quarzglasampullen eingewogen. Die evakuierten Ampullen werden zunächst innerhalb eines Tages auf 1000  $^{\circ}C$  erwärmt und in Eiswasser abgeschreckt. Der so erhaltene Schmelzregulus wird anschließend unter Schutzgas (Glove-Box) in einem Achat-Mörser homogenisiert und das erhaltene Pulver in ausgeheizten und evakuierten Quarzglasampullen sieben Tage bei 680  $^{\circ}C$  in Röhrenöfen getempert.  $K_2In_{12}Se_{19}$  kristallisiert in Form von sehr schön ausgebildeten, zum Teil Millimeter großen, tiefroten Kristallen (Abbildung 5.5). Aufgrund eines Temperaturgradienten innerhalb der Quarzampullen, der sich aus einer nicht idealen Isolierung der Röhrenöfen und der Länge der Quarzampullen (5-8 cm) ergibt, wachsen auch im kälteren Ampullenteil durch Gasphasentransport schön ausgebildete Kristalle.

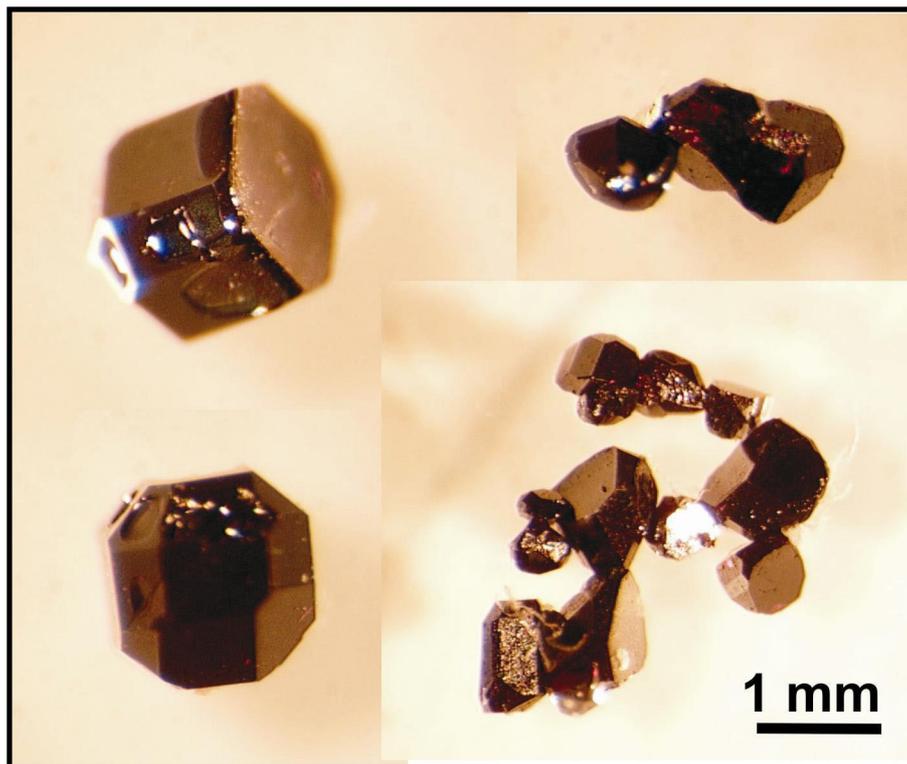


Abbildung 5.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen typischer  $K_2In_{12}Se_{19}$ -Kristalle.

## 5.4 Strukturaufklärung – Teil I: Röntgenbeugung an Einkristallen bei Raumtemperatur (RT)

### 5.4.1 Datensammlung und Experimentelles

Unter einem Lichtmikroskop wurde ein geeigneter Kristall aus einem Ansatz mit der Bruttozusammensetzung „ $K_2In_{10}Se_{13}$ “ separiert und mit Apiezon auf der Spitze einer Glaskapillare befestigt. Mit dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer (STOE-IPDS I) wurden die Reflexintensitäten und -lagen unter Verwendung von monochromatisierter  $MoK\alpha$ -Strahlung bis  $2\theta = 52^\circ$  mittels  $\varphi$ -Scans (421 Aufnahmen,  $\Delta\varphi = 0.5$ ) vermessen. Im Voraus wurden die Messparameter anhand von sieben, gleichmäßig über den gesamten  $\varphi$ -Bereich verteilter Orientierungsaufnahmen abgeschätzt. Alle relevanten Messparameter sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

### 5.4.2 Ermittlung der Zellparameter und der Orientierungsmatrix

Zur Ermittlung der Zellparameter und Orientierungsmatrix, auf deren Grundlage die Integration der gesammelten Reflexintensitäten erfolgt, müssen die Reflexlagen indiziert werden. Die Indizierung war allerdings in diesem Fall zunächst nicht eindeutig. Neben der bereits aus den Pulverdaten ermittelten trigonalen,  $R$ -zentrierten Zelle gab es Hinweise auf eine weitere Zelle gleicher Metrik, allerdings mit verdoppelter  $c$ -Gitterkonstante. In Tabelle 5.2 sind die jeweiligen Gitterkonstanten

aus Einkristall- und Pulvermessung gegenübergestellt.

Tabelle 5.2: Vergleich der aus Pulverdaten und Einkristalldaten ermittelten Gitterkonstanten.

	Gitterkonstanten			
	aus Pulvermessung (Siemens D5000)		aus Einkristallmessung (STOE IPDS I)	
	trigonal $R$		trigonal $R$	
	Zelle I	Zelle I	Zelle II	
$a / \text{\AA}$	13.8555(6)	13.8501(5)	13.855(2)	
$c / \text{\AA}$	17.5832(9)	17.5875(7)	35.171(7)	
$V / \text{\AA}^3$	2919.8(2)	2921.7(2)	5847.0(2)	

Dieser Hinweis auf eine mögliche Zellverdopplung ( $c' = 2c$ ) erforderte eine eingehendere Untersuchung der Messdaten bezüglich denkbarer Kristallanomalien wie z.B. Verwachsungen, Zwillingsbildungen, Überstrukturen oder Modulationen. Hier bietet sich zunächst die STOE-IPDS-Software [59] an, die mit den beiden Programmen RECIPE [64] und SPACE [65] zwei geeignete Instrumente zur Analyse der gemessenen Reflexe im reziproken Raum enthält.

#### 5.4.3 Analyse der gemessenen Reflexintensitäten im reziproken Raum

Eine erste Analyse der gemessenen Reflexintensitäten kann mit dem Programmteil RECIPE durchgeführt werden. Hiermit können sämtliche Intensitäten in einem reziproken Koordinatensystem dreidimensional und unverzerrt dargestellt werden. Projektionen entlang bestimmter Richtungen des reziproken Raumes geben oft Hinweise auf Kristallanomalien. Dieses schnelle Verfahren zur Abschätzung der Kristallqualität wurde auch bei der Raumtemperaturmessung von  $K_2In_{12}Se_{19}$  angewendet. Entsprechende Projektionen sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

Die Aufmerksamkeit sei hier zunächst auf die Projektion (vergrößerter Ausschnitt) entlang  $[001]^*$  der trigonalen Zelle (Zelle I) gerichtet (Abbildung 5.6a). Das Beugungsbild zeigt eine auffällige Besonderheit.

Neben scharfen Braggreflexen treten auch **ringförmige diffuse Intensitäten** auf!

Scheinbar sind die scharfen Braggreflexe von den diffusen Ringen umgeben. Dies ist allerdings eine durch die Projektion des dreidimensionalen Raums auf die zweidimensionale Ebene bedingte Täuschung. Die Projektionen entlang der reziproken Achsen  $[010]^*$  und  $[100]^*$  (Abbildung 5.6 b und c), sowie diejenige einer nicht näher bestimmten Richtung höherer Indizes (Abbildung 5.6d), geben hier weiter Aufschluss.

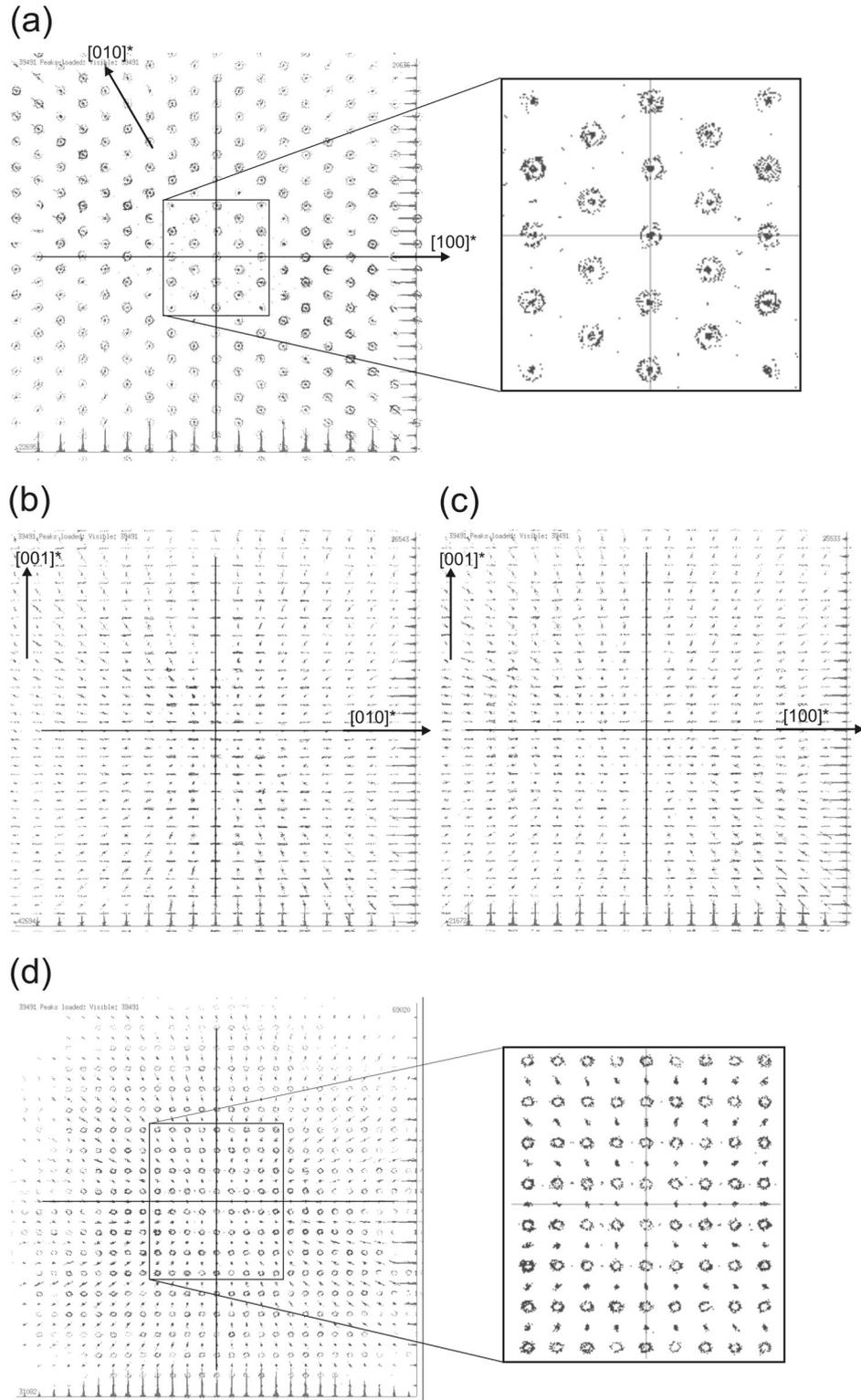


Abbildung 5.6: Projektionen des reziproken Raumes auf Basis einer  $K_2In_{12}Se_{19}$ -Einkristallmessung (RT) entlang der drei reziproken Achsen der trigonalen Zelle  $[001]^*$  (a),  $[100]^*$  (b),  $[010]^*$  (c)), sowie entlang einer weiteren Richtung höherer Indizes (d). Neben scharfen Braggreflexen treten diffuse Intensitäten in Form von flachen Ringen auf. In Richtung  $[001]^*$  werden abwechselnd Schichten mit ausschließlich scharfen Braggreflexen und solche, die nur diffuse Ringe enthalten, beobachtet.

Die in Abbildung 5.6d dargestellte Projektion zeigt deutlich, dass im Zentrum der diffusen Ringe keine scharfen Braggreflexe lokalisiert sind. Zusätzlich kann anhand der Projektionen in Richtung  $[010]^*$  und  $[100]^*$  gezeigt werden, dass entlang  $[001]^*$  alternierend Schichten mit ausschließlich scharfen Braggreflexen und solche, die nur diffuse, ringförmige Intensitäten enthalten, auftreten. Die diffusen Intensitäten erscheinen hier, im Gegensatz zu den Ringen der Projektion in Richtung  $[001]^*$ , als Reflexdoppel oder aufgrund der ungenügenden Auflösung als Streifen parallel zu  $(hk0)$ . Die Beschreibung der Form und Ausdehnung der diffusen Intensitäten im reziproken Raum, sowie ihre dreidimensionale Rekonstruktion wird in Kapitel 5.4.8 behandelt.

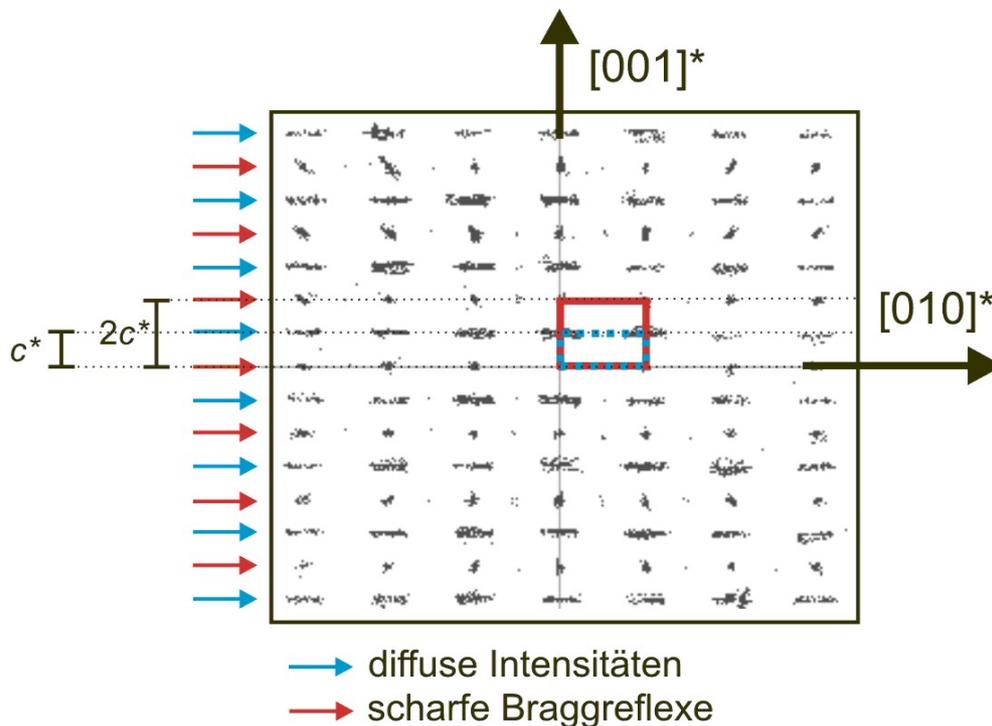


Abbildung 5.7: Projektion des reziproken Raums auf Basis einer  $K_2In_{12}Se_{19}$ -Einkristallmessung (RT) entlang  $[100]^*$ . In Ebenen senkrecht  $[001]^*$  wechseln sich Schichten mit ausschließlich scharfen Braggreflexen (rote Pfeile) und ausschließlich diffusen Intensitäten (blaue Pfeile) ab. Die beiden aus den Einkristalldaten ermittelten reziproken Elementarzellen sind eingezeichnet: Zelle I\* mit  $2c^*$  und  $c \approx 17.6 \text{ \AA}$   $\rightarrow$  ausschließlich scharfe Braggreflexe (rote Zelle); Zelle II\* mit  $c^*$  und  $c' = 2c \approx 35.2 \text{ \AA}$   $\rightarrow$  scharfe Braggreflexe + diffuse Intensitäten (blaue Zelle).

Die Ursache der bei der Indizierung der Einkristalldaten zusätzlich beobachteten Zellverdoppelung ist damit geklärt. Bei der Indizierung der Einkristalldaten werden, im Gegensatz zu den Pulverdaten, neben den scharfen Braggreflexen die Positionen der diffusen Intensitäten teilweise mitberücksichtigt. Aufgrund der alternierenden Folge von diffusen Intensitäten und scharfen Braggreflexe entlang  $[001]^*$  ist zur vollständigen Beschreibung der Zelle eine Verdopplung der  $c$ -Gitterkonstante notwendig (Zelle II). Dem gegenüber erhält man bei der Indizierung unter ausschließlicher Berücksichtigung der scharfen Braggreflexe eine Zelle (Zelle I), die derjenigen aus den Pulverdaten ermittelten entspricht. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.7 anhand einer Projektion des reziproken Raums entlang  $[100]^*$  dargestellt. Die Elementarmaschen der beiden

Zellvarianten sind hier farbig eingezeichnet.

Bei der roten Elementarmasche handelt es sich um diejenige der kleinen Zelle mit  $c \approx 17.6 \text{ \AA}$  (Zelle I); die blaue Elementarmasche repräsentiert die große Zelle mit verdoppelter  $c$ -Gitterkonstante ( $c \approx 35.2 \text{ \AA}$ , Zelle II). Es ist ersichtlich, dass für eine zusätzliche Beschreibung der diffusen Intensitäten eine im direkten Raum größere und im reziproken Raum kleinere Elementarzelle erforderlich ist. Die  $a$ - und  $b$ -Gitterkonstanten sind für beide Zellen gleich.

#### 5.4.4 Konsequenzen für die weitere Strukturlösung

Bei einer Strukturaufklärung mit Beugungsmethoden die Röntgenstrahlen verwenden, „sieht“ der Röntgenstrahl die Periodizität der Baueinheiten nur dann, wenn sie in einem größeren Bereich ( $> 100 \text{ nm}$ ) des Kristalls fortgesetzt anzutreffen sind. Das bei einer Röntgenstrukturuntersuchung ermittelte Strukturmodell beschreibt eine Idealstruktur, die leicht den unzutreffenden Eindruck vermittelt, dass sich die beobachtete Gesetzmäßigkeit der Periodizität ungestört durch weite Teile des Realkristalls fortsetzt. Tatsächlich ist der kristalline Aufbau des Realkristalls im Allgemeinen gestört. Abweichungen von der strengen Ordnung einer idealen, dreidimensional periodischen Kristallstruktur sind im Realkristall immer (mehr oder weniger stark ausgeprägt) vorhanden, die sich schließlich in Röntgenbeugungsexperimenten als diffuse Streuphänomene äußern. Eine konventionelle Strukturverfeinerung vernachlässigt diese diffusen Intensitäten und basiert ausschließlich auf den scharfen Braggreflexen. Das resultierende Strukturmodell enthält nur Informationen über eine **gemittelte Struktur** des zu untersuchenden kristallinen Systems.

Treten solch außergewöhnliche und intensitätsstarke diffusen Streuphänomene auf, wie sie bei  $K_2In_{12}Se_{19}$  beobachtet werden, so sollten diese bei der Charakterisierung der Verbindung nicht vernachlässigt werden. Die konventionelle Röntgenstrukturanalyse stößt hier allerdings mit ihren Möglichkeiten an ihre Grenzen. Andere ergänzende Methoden müssen zur Anwendung kommen. Von primärem Interesse sind bei der Erforschung diffuser Streuphänomene Methoden, die Einblicke in die Realstruktur ermöglichen.

Bevor allerdings eine solche Methode, wie z.B. Transmissionselektronenmikroskopie, sinnvoll angewendet werden kann, ist eine genaue Kenntnis der *gemittelten Struktur* unerlässlich, da diese Hinweise auf die Ursachen der diffusen Intensitäten geben kann.

Im Folgenden soll die Strukturlösung und Verfeinerung auf Grundlage der kleinen Zelle (Zelle I), d.h. unter Vernachlässigung sämtlicher diffuser Intensitäten vorgestellt werden. Darüber hinaus soll auch ein Strukturmodell diskutiert werden, das auf Basis der großen Zelle (Zelle II) ermittelt wurde. Hierbei wurden, soweit dies möglich war, die Intensitäten der diffusen Ringe im Zentrum des jeweiligen Ringes konzentriert und als scharfer Überstrukturefflex in die Verfeinerung übernommen.

### 5.4.5 Strukturlösung und Verfeinerung der gemittelten Struktur (Modell A)

Die mit dem Flächendetektor-Diffraktometer (IPDS) gesammelten Intensitäten wurden zunächst auf Basis der kleinen Zelle ( $c \approx 17.6 \text{ \AA}$ , Zelle I) integriert. Dies hat zur Folge, dass sämtliche diffusen Intensitäten *vernachlässigt* werden. Der nur die Informationen der scharfen Braggreflexe enthaltende Datensatz wurde für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Die Verfälschungen infolge von Absorptionseffekten wurden anhand einer über einen ausreichend großen Satz symmetrieäquivalenter Reflexe optimierten Flächenbeschreibung (X-SHAPE [71]) numerisch korrigiert (X-RED [72]). Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte auf Basis von 8000 Reflexen unter Festsetzung einer trigonalen  $R$ -zentrierten Zelle.

Die Reflexsymmetrie und die Analyse der möglichen systematischen Auslöschungen deutet auf die Raumgruppen  $R3$  und  $R\bar{3}$ . In beiden Raumgruppen ist eine Strukturlösung unter Anwendung direkter Methoden möglich. Das gefundene Strukturmodell wurde jeweils mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert, wobei die Verfeinerung in  $R\bar{3}$  die besten Gütefaktoren liefert. Das Vorliegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe kann zusätzlich anhand der Reflexstatistik (N(Z)-Test,  $|E^2-1| = 0.920$ ; theoretisch: zentrisch 0.97, nicht zentrisch 0.74) untermauert werden.

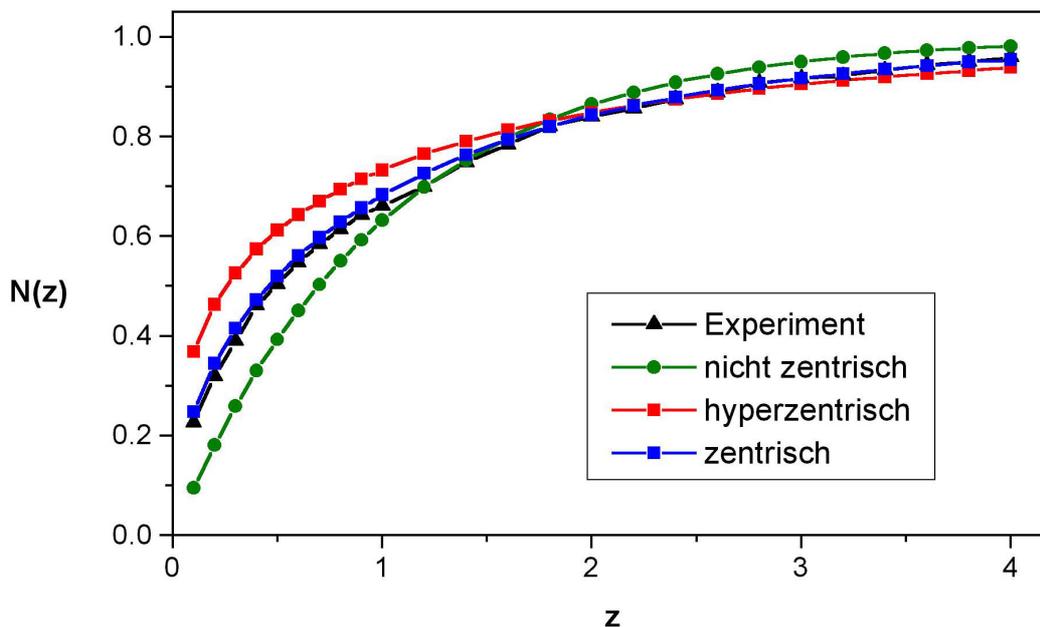


Abbildung 5.8: Die E-Wert-Statistik (N(z)-Test) deutet bei  $K_2In_{12}Se_{19}$  (gemittelte Struktur, Modell A) auf eine zentrosymmetrische Struktur.

Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 5.5 zusammengestellt. Die Lage- und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 5.3 bzw. Tabelle 5.4 aufgeführt.

Tabelle 5.3: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{\AA}^2$ ) und Besetzungsfaktoren der gemittelten Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Zelle I, Modell A, Raumtemperatur).

Atom	Wyck.	x	y	z	sof	$U_{eq}$
In1	18f	0.22389(3)	0.87287(3)	0.65011(2)	1	0.0227 (1)
In2	18f	0.11600(6)	0.92029(5)	0.43109(4)	0.493(2)	0.0255(3)
In3	18f	0.17816(5)	0.88869(5)	0.42535(3)	0.507(2)	0.0218(3)
Se1	3b	0	0	1/2	1	0.0253(2)
Se2	18f	0.14811(4)	0.73187(4)	0.75688(3)	1	0.0320(2)
Se3	18f	0.19029(4)	1.03595(4)	0.69136(3)	1	0.0291 (1)
Se4	18f	0.08375(3)	0.76488(4)	0.53634(3)	1	0.0215(1)
K1	6c	1/3	2/3	0.8332(2)	0.99(1)	0.053(1)

Tabelle 5.4: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  der gemittelten Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Zelle I, Modell A, Raumtemperatur).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
In1	0.0185(2)	0.0194(2)	0.0285(2)	0.0031(1)	0.0028(1)	0.0081(1)
In2	0.0253(4)	0.0206(4)	0.0186(4)	0.0001(2)	-0.0036(2)	0.0026(3)
In3	0.0237(4)	0.0184(4)	0.0174(3)	-0.0009(2)	0.0051(2)	0.0061(3)
Se1	0.0273(4)	0.0273(4)	0.0212(5)	0	0	0.0137(2)
Se2	0.0365(3)	0.0243(2)	0.0175(2)	-0.0005(2)	-0.0002(2)	0.0019(2)
Se3	0.0330(3)	0.0263(3)	0.0310(3)	-0.0021(2)	0.0063(2)	0.0170(2)
Se4	0.0175(2)	0.0185(2)	0.0278(2)	-0.0006(2)	-0.0042(2)	0.0085(2)
K1	0.056(1)	0.056 (1)	0.047(2)	0	0	0.0282(6)

Die Strukturverfeinerung auf der Basis der scharfen Braggreflexe unter Vernachlässigung der diffusen Intensitäten konvergiert im letzten Verfeinerungszyklus bei sehr guten Gütefaktoren ( $R_1 = 1.86\%$ ) und zeigt keine kristallographischen Anomalien, wie ausgeprägte anisotrope thermische Schwingungsellipsoide oder Split-Positionen. Die bereits bei der Elektronenstrahlmikroanalyse ermittelte Zusammensetzung  $K_2In_{12}Se_{19}$  bestätigt sich hier. Auffällig sind jedoch die Positionen der In2- und In3-Atome, die jeweils nur etwa zur Hälfte besetzt sind und einen physikalisch nicht sinnvollen interatomaren Abstand von  $d_{In2-In3} = 1.149(1)\text{\AA}$  aufzeigen.

Da es sich bei diesem Strukturmodell um eine *gemittelte Struktur* handelt, bei der sämtliche Informationen der diffusen Intensitäten vernachlässigt wurden, kann diese Diskrepanz nicht verwundern. Vielmehr kann sie bei dem Versuch der Erforschung der Ursache der diffusen Intensitäten entscheidende Hinweise zur Klärung dieses Phänomens liefern.

Das hier auf der Basis der kleinen Zelle (Zelle I) verfeinerte Strukturmodell wird im Folgenden als **gemittelte Struktur (Modell A)** bezeichnet.

#### 5.4.6 Strukturlösung und Verfeinerung auf Basis der Zelle II ( $c' = 2c$ , Modell A')

Da sich bei der Indizierung der gesammelten Intensitäten auch die Möglichkeit einer Beschreibung der Metrik auf Basis einer großen Zelle mit  $c' = 2c$  ergab, wurde auch in diesem Fall der Versuch einer Strukturlösung und Verfeinerung unternommen. Die diffusen Intensitäten wurden hierbei als scharfe Braggreflexe behandelt, deren Indizes mit dem jeweiligen Zentrum der diffusen Ringe übereinstimmen. Die Intensitäten dieser Reflexe sowie aller weiteren tatsächlichen scharfen Braggreflexe ergaben sich aus der anschließenden Integration (INTEGRATE [66]) mit einem dynamischen Reflexprofil (PROFILE [70]). Der resultierende Datensatz wurde für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Die Verfälschungen infolge von Absorptionseffekten wurden auf Basis einer über einen ausreichend großen Satz symmetrieäquivalenter Reflexe optimierten Flächenbeschreibung (X-SHAPE [71]) numerisch korrigiert (X-RED [72]). Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte anhand der Lage von 8000 Reflexen (SELECT [69]) unter Festsetzung einer trigonalen Zelle.

Entsprechend den Ergebnissen der kleinen Zelle deuten die Reflexsymmetrie und die Analyse der systematischen Auslöschungen auf die Raumgruppen  $R3$  und  $R\bar{3}$ , wobei auch in diesem Fall der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $R\bar{3}$  aufgrund der Reflexstatistik der Vorzug gegeben wurde. Eine Strukturlösung (SHELXS79 [73]) unter Anwendung direkter Methoden ist möglich und das erhaltene Strukturmodell konnte mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert werden (SHELXL79 [74]). Die Messparameter sowie das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 5.5 wiedergegeben. Die Lage- und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tabelle 8.7 und Tabelle 8.8 aufgeführt.

Aus der Strukturlösung auf der Basis der großen Zelle resultiert ein Strukturmodell (**Model A'**), dessen Verfeinerung im letzten Verfeinerungszyklus bei befriedigenden Gütefaktoren konvergiert.

Tabelle 5.5: Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Modell A und Modell A', Raumtemperatur).

	Modell A (gemittelte Struktur)	Modell A' ( $c' = 2c$ )
Summenformel	$K_2In_{12}Se_{19}$	
Pearson Symbol	$hR39$	$hR78$
Molare Masse	$M = 2956.3(1)$ g/mol	
Temperatur	$T = 293(2)$ K	
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073$ Å	
Farbe	dunkelrot	
Kristallgröße	0.23 mm × 0.19 mm × 0.14 mm	
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, $R\bar{3}$ (Nr. 148, HEXAGONAL AXES)	
Gitterkonstanten	$a = 13.8501(5)$ Å $c = 17.5875(7)$ Å	$a = 13.8549(5)$ Å $c' = 35.171(2)$ Å
Zellvolumen	$V = 2921.7(2)$ Å <sup>3</sup>	$V = 5846.8(4)$ Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 3$	$Z = 6$
Berechnete Dichte	$\rho = 5.041$ Mg/m <sup>3</sup>	$\rho = 5.038$ Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$\mu = 24.925$ mm <sup>-1</sup>	$\mu = 24.911$ mm <sup>-1</sup>
Messgerät	STOE IPDS I	
$\varphi$ - Modus, Detektorabstand	Oszillation, $d = 70$ mm	
Belichtungszeit/Aufnahme	$t = 2$ min	
Messbereich ( $\varphi$ ), $\varphi$ - Inkrement	$-0.5^\circ \leq \varphi \leq 210^\circ$ , $0.5^\circ$	
Messbereich ( $\theta$ )	$\theta_{\min} = 2.87^\circ$ bis $\theta_{\max} = 25.95^\circ$	
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-16 \leq k \leq 16$ $-21 \leq l \leq 21$	$-17 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $-42 \leq l \leq 43$
Anzahl der gemessenen Reflexe	8149	12977
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1272	2537
Anzahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1207	1900
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0.0317$	$R_{\text{int}} = 0.0494$
Vollständigkeit bis $\theta = 25.95^\circ$	99.8 %	99.1 %
Absorptionskorrektur	numerisch (X-Shape [71], X-Red [72])	
Transmission	$T_{\min} = 0.0264$ , $T_{\max} = 0.0949$	$T_{\min} = 0.0323$ , $T_{\max} = 0.1019$
Strukturlösung	direkte Methoden (SHELXS-97 [73])	
Strukturverfeinerung	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$ (SHELXL-97 [74])	
Daten / Restraints / Parameter	1272 / 0 / 64	2537 / 0 / 133
GooF an $F^2$	1.060	1.201
$F(000)$	3816	7632
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0186$ , $wR_2 = 0.0434$	$R_1 = 0.0500$ , $wR_2 = 0.0854$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0202$ , $wR_2 = 0.0439$	$R_1 = 0.0682$ , $wR_2 = 0.0960$
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon = 0.00155(4)$	$\varepsilon = 0.00040(2)$
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -0.874$ e/Å <sup>3</sup> , $\rho_{\max} = 0.774$ e/Å <sup>3</sup>	$\rho_{\min} = -1.960$ e/Å <sup>3</sup> $\rho_{\max} = 1.968$ e/Å <sup>3</sup>

Tabelle 5.6: Ausgewählte Abstände und Besetzungsfaktoren von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Modell A').

Atom	Wyck.	sof	Atom1	Atom2	Abstand / Å
In1a	18f	0.990(9)	In2a	– In3a	1.141(3)
In1b	18f	0.986(9)	In2b	– In3b	1.145(3)
In2a	18f	0.228(5)			
In2b	18f	0.746(8) ←			
In3a	18f	0.757(8) ←			
In3b	18f	0.242(5)			

Bei einem zunächst qualitativen Vergleich von Projektionen der beiden Strukturmodelle, wie sie z.B. in Abbildung 5.9a und Abbildung 5.9b dargestellt sind, wird die Notwendigkeit einer Zellverdopplung nicht klar ersichtlich. Die Positionen der Atome einer verdoppelten Elementarzelle der gemittelten Struktur (Modell A) entsprechen denjenigen von Modell A', wobei eine Übereinstimmung der gewählten Projektionen nur dann erreicht wird, wenn gilt  $a' = -a$ ,  $b' = -b$  und  $c' = 2c$  [89]<sup>17</sup>. Eine genauere Betrachtung der Besetzungsfaktoren der Indiumlagen In2a/b und In3a/b erklärt die beobachtete Zellverdopplung. In Tabelle 5.6 sind die Besetzungsfaktoren der Indiumlagen von Modell A' aufgelistet. Die Indiumlagen In1a und In1b sind im Rahmen der dreifachen Standardabweichung vollbesetzt. Im Gegensatz dazu sind die Atome In2a und In3b sowie In2b und In3a im Mittel zu 24% bzw. 75% besetzt. Hier zeigt sich eine Tendenz zur bevorzugten Besetzung der Indiumlagen In2b und In3a, die auf eine mögliche Ausordnung dieser Positionen in einem vollständig geordneten Kristall hindeuten. Entsprechend der gemittelten Struktur (Modell A) treten auch im Modell A' physikalisch nicht sinnvolle Abstände zwischen den In2a/b und In3a/b Atompositionen auf, die bei einer vollständig ausgeordneten Struktur hinfällig werden sollten. Diese Ausordnung auf bestimmte Positionen, die sich in ungleichen Besetzungsfaktoren der Atomlagen (In2a≠In2b sowie In3a≠In3b) äußert, erfordert im Gegensatz zur gemittelten Struktur (Modell A) aufgrund der Unterscheidbarkeit eine Zellverdopplung (Modell A'). In Abbildung 5.9c und Abbildung 5.9d sind erneut zwei entsprechende Strukturausschnitte von Modell A und Modell A' gegenübergestellt. In diesen Projektionen sind jeweils In2 und In3 sowie In2a/b und In3a/b entsprechend ihrer Besetzung farbig kodiert hervorgehoben. Die nahezu 50%ige Besetzung der In2- und In3-Atomlagen erfordert, im Gegensatz zu den deutlich unterschiedlichen Besetzungen der entsprechenden Lagen im Modell A', keine Zellverdopplung.

<sup>17</sup> Es sei an dieser Stelle bereits angemerkt, dass diese Beziehungen der Basisgittervektoren einem isomorphen Übergang vom Index 2 ( $i/2$ ) entspricht. (Maximal isomorphic subgroup of lowest index:  $Ilc [2] R\bar{3}$  ( $a' = -a$ ,  $b' = -b$ ,  $c' = 2c$ ).

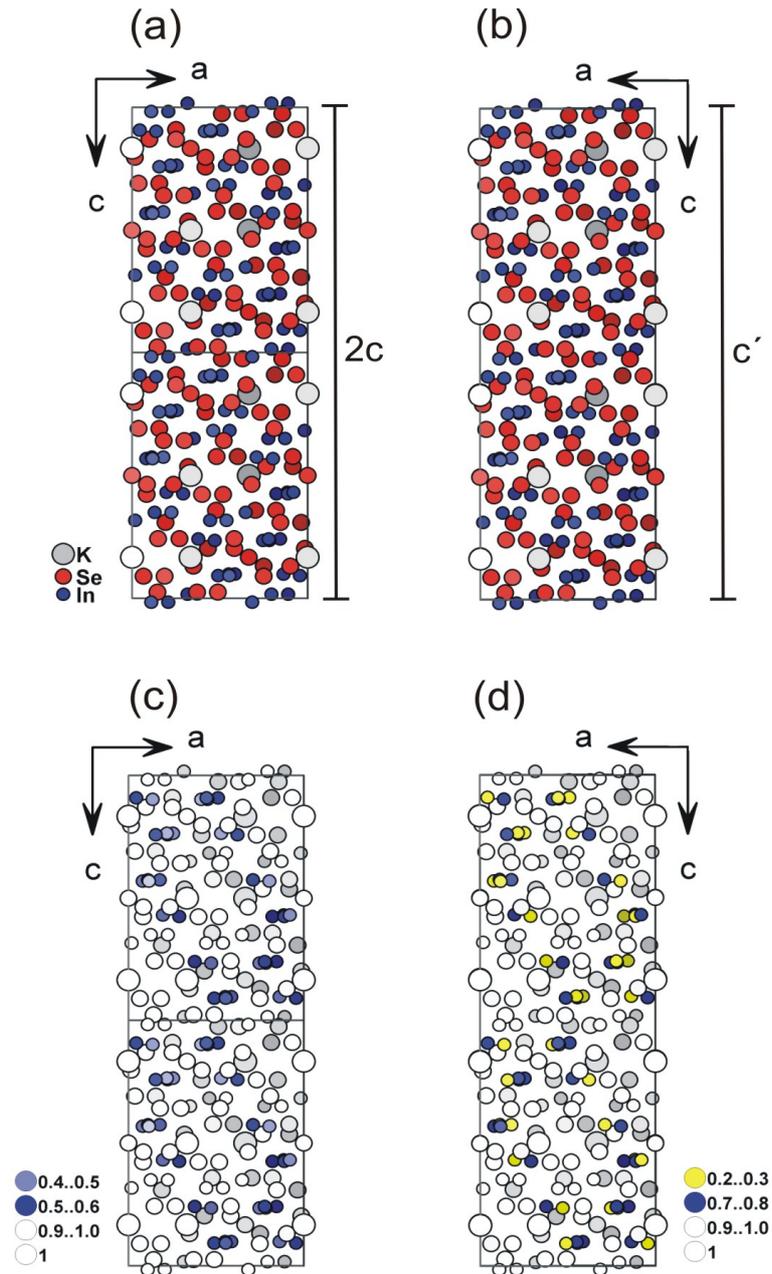


Abbildung 5.9: Vergleich der Strukturmodelle A und A' von  $K_2In_{12}Se_{19}$ : (a/c) Modell A, Projektion entlang  $[010]$ ; (b/d) Modell A', Projektion entlang  $[0\bar{1}0]$ . Die Atompositionen der beiden Modelle sind nahezu identisch (a/b). Deutliche Unterschiede treten bei den Besetzungsfaktoren der Indiumlagen auf: Im Modell A sind die Atomlagen In2 (hellblaue Kreise) und In3 (dunkelblaue Kreise) im Rahmen der dreifachen Standardabweichung jeweils zu 50% besetzt (c). Im Gegensatz dazu zeigen die Indiumlagen In2a/In3b (gelbe Kreise) und In2b/In3a (blaue Kreise) jeweils eine deutlich unterschiedliche Besetzung (d), die eine Zellverdopplung im Modell A' bewirkt.

Es sei an dieser Stelle nochmals angemerkt, dass es sich bei dem Modell A' um eine Struktur handelt, die aus der Verfeinerung eines modifizierten Datensatzes resultierte. Die ringförmig diffusen Intensitäten wurden als scharfe Braggreflexe behandelt, deren Indizes aus den Zentren der jeweiligen Ringe abgeleitet wurde. Das Ergebnis dieser Untersuchung entspricht demnach nur

bedingt der Realität und kann lediglich als Anhaltspunkt für eine mögliche dreidimensional geordnete Struktur dienen.

#### 5.4.7 Verifikation der Strukturmodelle – Simulation von Pulverdiffraktogrammen

Zur Verifikation der verfeinerten Strukturmodelle wurden aus den Einkristallstrukturdaten Pulverdiffraktogramme berechnet und einem gemessenen Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt. Um den Vergleich der Diffraktogramme zu erleichtern sind die Reflexe der berechneten Diffraktogramme als negative Intensitäten dem gemessenen Diffraktogramm gegenübergestellt. Die Berechnung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit WinX<sup>Pow</sup> [58]. Das Pulverdiffraktogramm wurde mit dem SIEMENS D5000 Pulverdiffraktometer gemessen.

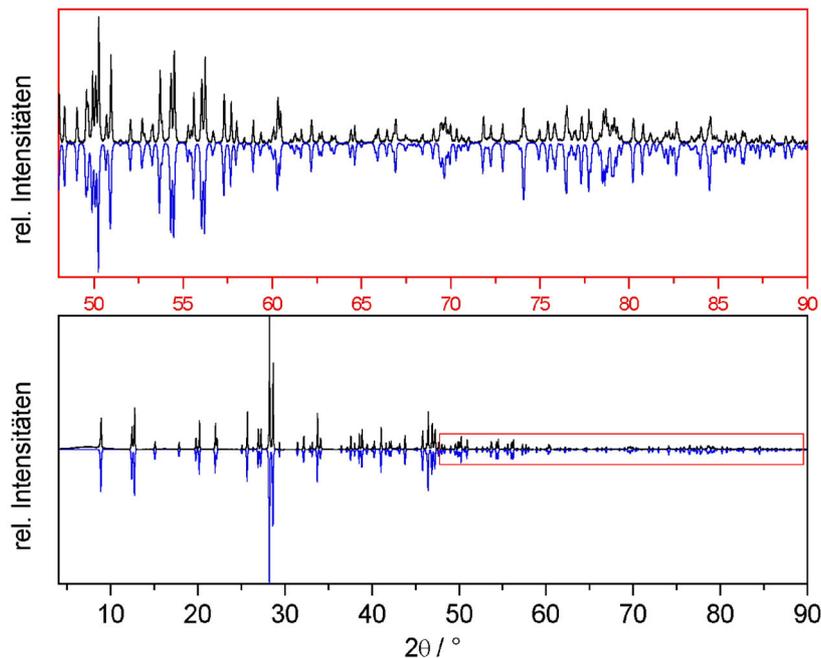


Abbildung 5.10: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (schwarz) im Vergleich mit einem auf Basis der gemittelten Struktur (Modell A, Zelle I) berechneten Diffraktogramm (blau). Reflexe bei höheren Winkeln (roter Rahmen) sind im oberen Diagramm vergrößert dargestellt.

In Abbildung 5.10 ist dem gemessenen Diffraktogramm von  $K_2In_{12}Se_{19}$  zunächst das auf Basis der Zelle I (gemittelten Struktur, Modell A) berechnete Diffraktogramm gegenübergestellt. Der direkte Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, die für die Richtigkeit des verfeinerten Strukturmodells A spricht. Wie bereits diskutiert werden bei Modell A die bei den Einkristallstrukturuntersuchungen eindeutig nachgewiesenen diffusen Intensitäten vernachlässigt. Unstimmigkeiten aufgrund dieser diffusen Intensitäten werden beim Vergleich von berechnetem (Modell A) und gemessenem Diffraktogramm nicht beobachtet.

Auch das auf Basis der Zelle II (Modell A') berechnete Diffraktogramm zeigt auf den ersten Blick (Abbildung 5.11) eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm. Bei genauerer Betrachtung lassen sich im berechneten Diffraktogramm allerdings zusätzliche Reflexe mit ausschließlich ungeradem Index  $l$  ( $l \neq 2n$ ) erkennen, die im gemessenen und in dem auf Basis von Zelle I (Modell A) berechneten Diffraktogramm nicht auftreten (vgl. Abbildung 5.12).

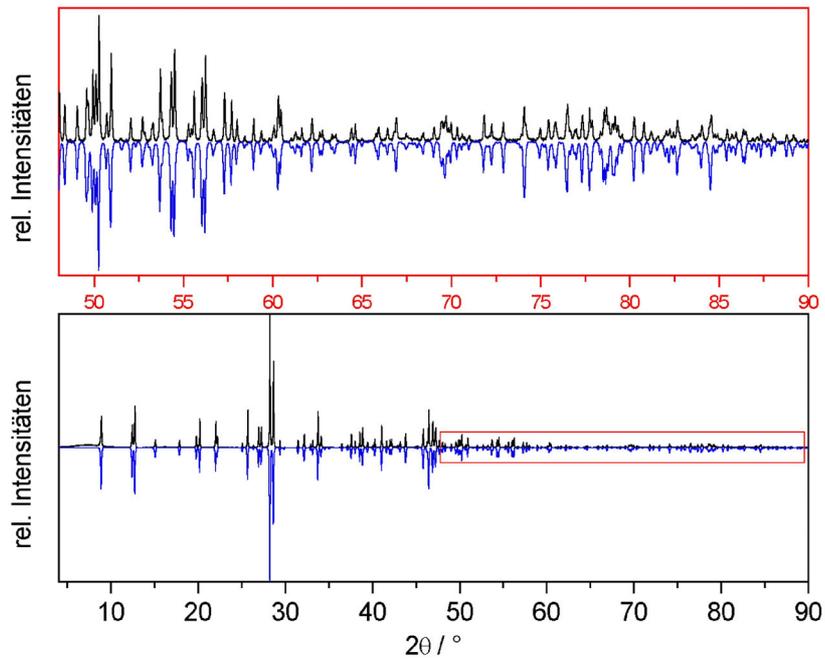


Abbildung 5.11: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (schwarz) im Vergleich mit einem auf Basis von Zelle II (verdoppelt, Modell A') berechneten (blau) Diffraktogramm. Reflexe bei höheren Winkeln (roter Rahmen) sind im oberen Diagramm vergrößert dargestellt.

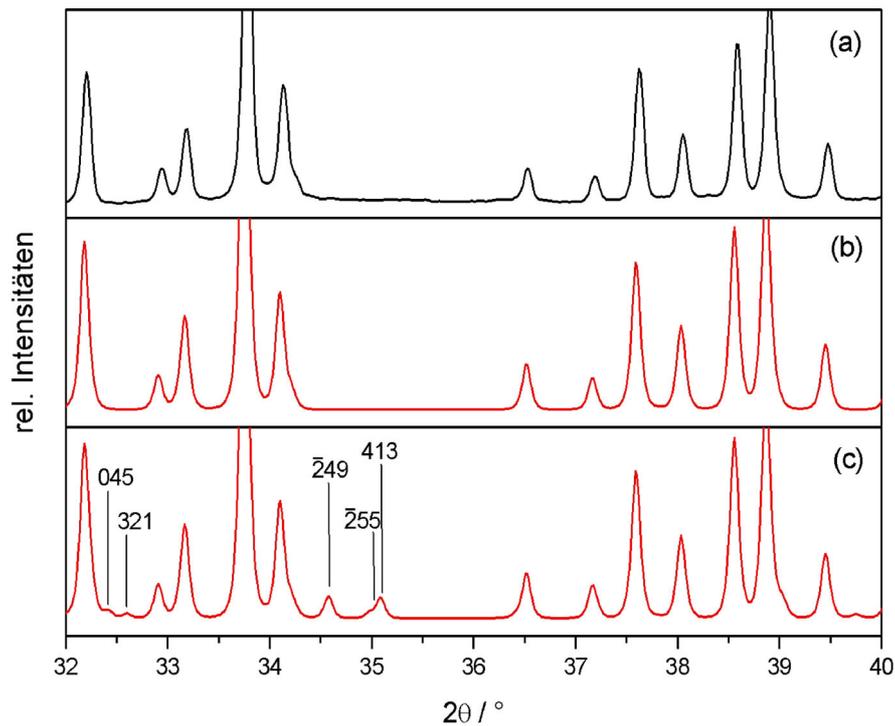


Abbildung 5.12: Vergleich eines Ausschnitts aus dem gemessenen Pulverdiffraktogramm von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (a) mit entsprechenden Ausschnitten aus berechneten Pulverdiffraktogrammen auf Basis von Zelle I (Modell A, gemittelte Struktur) (b) und Zelle II (Modell A') (c). Das gemessene Diffraktogramm stimmt mit dem berechneten Diffraktogramm von Modell A gut überein. Im Gegensatz dazu treten bei dem auf Grundlage von Zelle II verfeinerten Modell A' im berechneten Diffraktogramm zusätzlich Überstruktureffekte mit  $l \neq 2n$  auf.

#### 5.4.8 Rekonstruktion des reziproken Raumes von $K_2In_{12}Se_{19}$ aus Röntgenbeugungsdaten

Wie bereits in Kapitel 5.4.3 gezeigt, tritt bei  $K_2In_{12}Se_{19}$  in Röntgenbeugungsexperimenten diffuse Streuung auf. Eine erste Rekonstruktion der diffusen Intensitäten konnte mit den Daten des Flächendetektordiffraktometers (STOE IPDS) unter Zuhilfenahme des Programms RECIPE [64] vorgenommen werden. Für eine genauere Beschreibung der beobachteten diffusen Intensitäten eignen sich diese Projektionen bedingt. Für eine genauere Charakterisierung der diffusen Streuung ist das Programm SPACE [65] geeigneter, da entsprechend der klassischen Buerger-Präzessions-Methode, einzelne Schichten des reziproken Raums berechnet und dargestellt werden können.

*Darstellung reziproker Ebenen mit dem Programm SPACE*

Auf Grundlage der entlang [001] verdoppelten Zelle (Zelle I, trigonal,  $a = 13.8549(5)$  Å,  $c' = 35.171(2)$  Å ( $c' = 2c$ )) wurden mit dem Programm SPACE [65] Schichten entlang der reziproken Gittervektoren berechnet. Der komplette Satz ( $hk0$ ,  $hk1$ ,  $hk2$ ,  $hk3$ ;  $0kl$ ,  $1kl$ ,  $2kl$ ,  $3kl$ ;  $h0l$ ,  $h1l$ ,  $h2l$ ,  $h3l$ ) dieser simulierten Präzessionsaufnahmen ist im Anhang 8.11 abgebildet. Exemplarisch sind in Abbildung 5.13 die Ebenen  $hk1$  und  $0kl$  dargestellt.

Das bereits bei den Projektionen des reziproken Raums (Programm: RECIPE) beobachtete systematische Auftreten von diffuser Streuung kann auch im Falle der hier behandelten simulierten Präzessionsaufnahmen bestätigt werden. Es zeigt sich, dass sich entlang  $[001]^*$  Schichten mit ausschließlich scharfen Braggreflexen und ausschließlich diffusen Intensitäten abwechseln. Zur Verdeutlichung der Gestalt der diffusen Intensitäten ist in Abbildung 5.14 beispielhaft das Streuphänomen um die Position mit dem Index  $045$ , betrachtet aus drei verschiedenen Richtungen, dargestellt. Die Blickrichtungen entsprechen den drei reziproken Gittervektoren  $[001]^*$ ,  $[100]^*$  und  $[010]^*$  der trigonalen Zelle von  $K_2In_{12}Se_{19}$ .

Entlang  $[001]^*$  betrachtet sind die diffusen Intensitäten ringförmig und erinnern an kleine Doughnuts (Abbildung 5.15). In Ebenen senkrecht  $[100]^*$  und  $[010]^*$  erscheinen sie als Intensitätsdoppel (Abbildung 5.14b/c). Die Achse der diffusen Ringe verläuft parallel  $[001]^*$  und senkrecht zu  $[100]^*$  sowie  $[010]^*$ . Die Zentren dieser diffusen Ringe gehorchen der integralen Reflektionsbedingung der  $R$ -Zentrierung ( $-h + k + l = 3n$ , obvers) und treten nur für  $hkl$  mit  $l = 2n + 1$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ )<sup>18</sup> auf.

Zur Verifikation der Ergebnisse wurden zusätzlich klassische Filmaufnahmen mit einer Buerger-Präzessions-Kamera erstellt. Die Aufnahmen sind im Anhang 8.6 zusammengestellt.

---

<sup>18</sup> Alle Indizierungen beziehen sich auf die entlang [001] verdoppelte Elementarzelle der gemittelten Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  ( $c' = 2c$ , Zelle II).

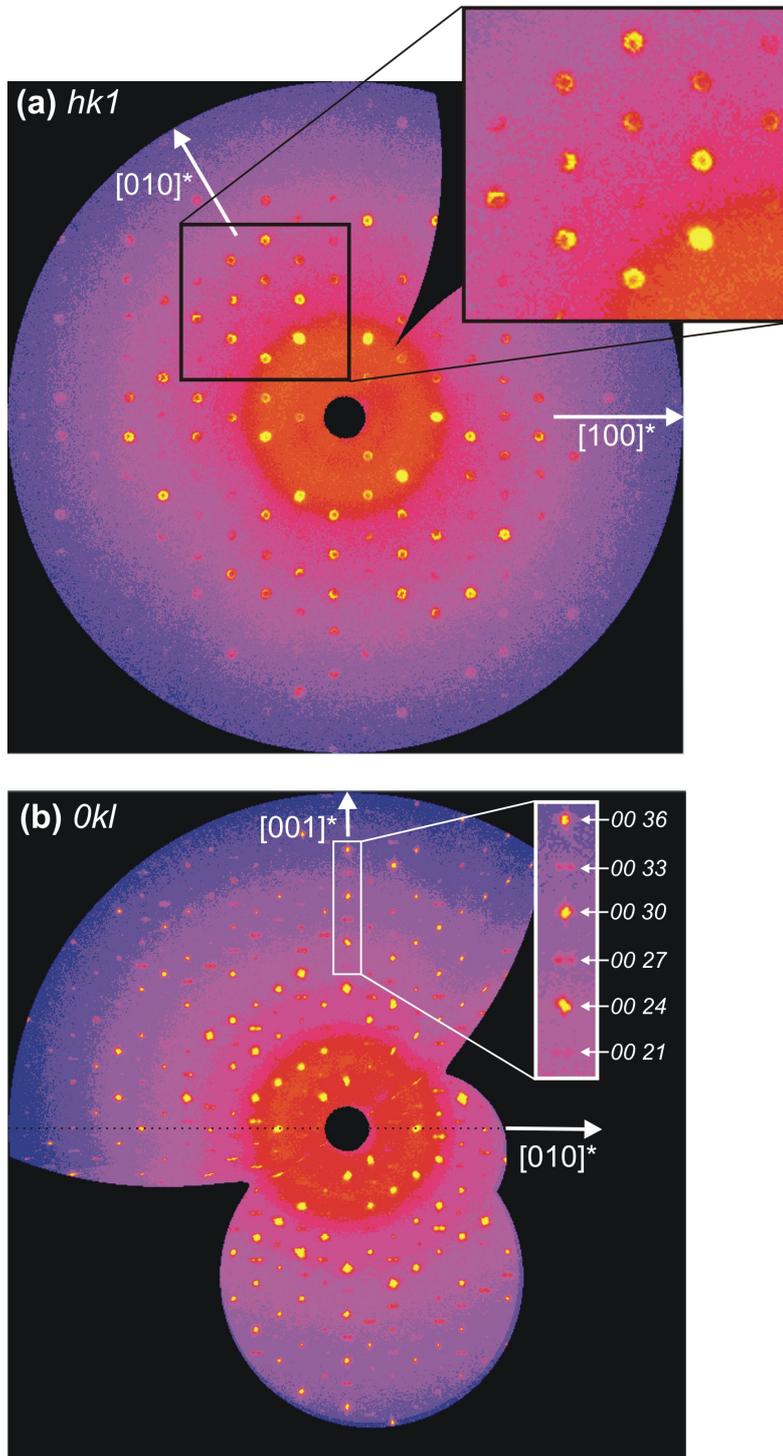


Abbildung 5.13:  $hk1$ -Ebene (a) und  $Ok1$ -Ebene (b) von  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Die reziproken Ebenen wurden mit dem Programm SPACE [65] auf der Grundlage von Zelle II ( $c' = 2c$ ) rekonstruiert. In Ebenen senkrecht  $[001]^*$  wechseln sich Schichten mit ausschließlich Braggreflexen und ausschließlich diffusen ringförmigen Intensitäten ab.

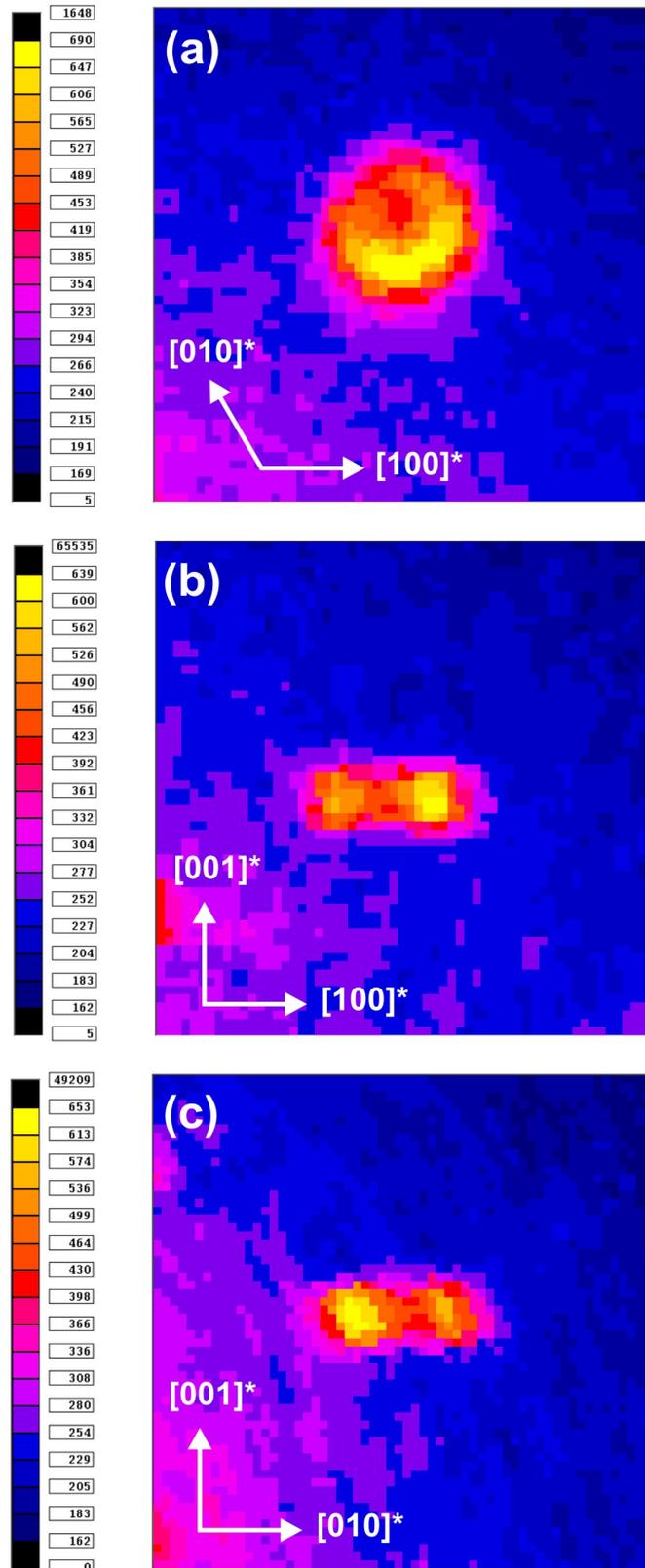


Abbildung 5.14: Rekonstruktion eines diffusen Reflexes um die Position mit dem Index  $045^{18}$  im reziproken Raum von  $K_2In_{12}Se_{19}$ : (a)  $hk5$ -Ebene; (b)  $h4l$ -Ebene; (c)  $0kl$ -Ebene. Die diffusen Intensitäten sind ringförmig, wobei die Ringachse parallel  $[001]^*$  verläuft. In Ebenen senkrecht  $[010]^*$  und  $[100]^*$  erscheinen sie als Intensitätsdoppel.

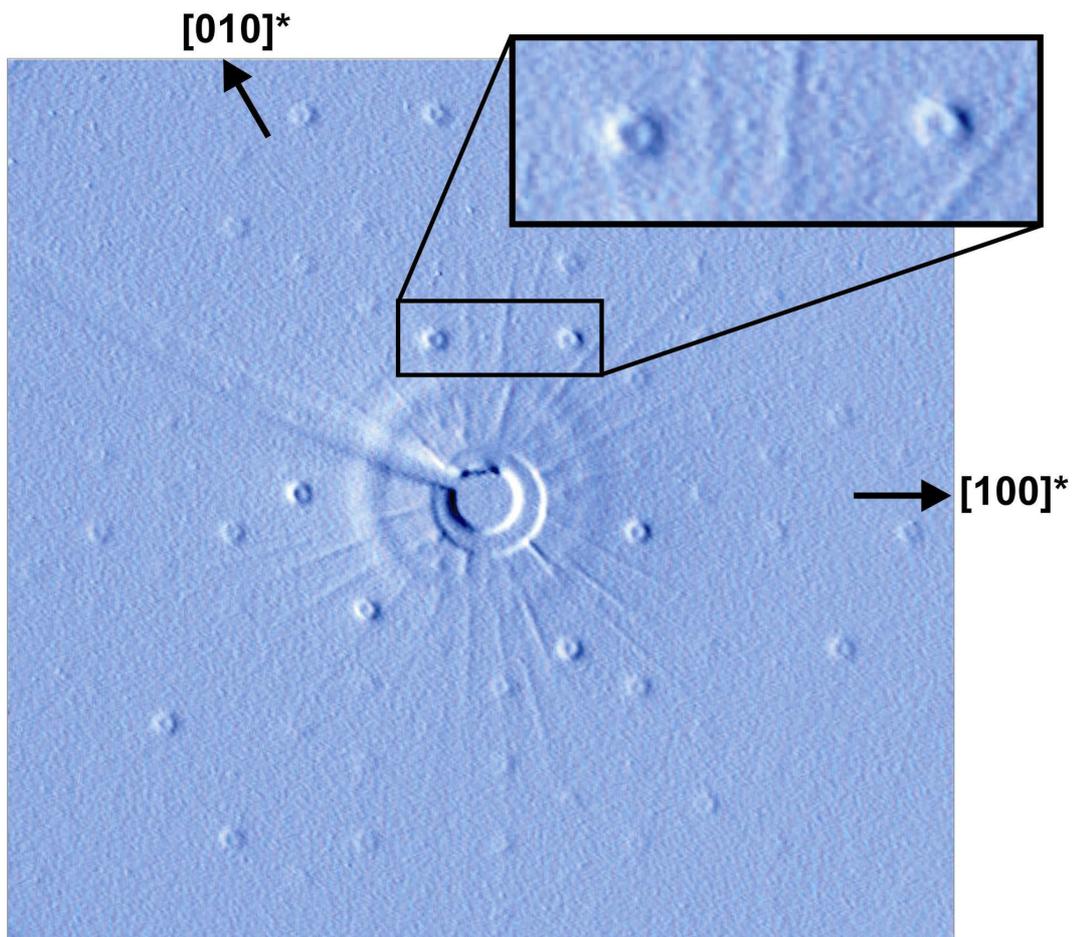


Abbildung 5.15: Reziproke  $hk1$ -Ebene von  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Zur Verdeutlichung der dreidimensionalen Form der diffusen Ringe wurde mit  $[90]$  ein 3D-Effekt angewendet, der eine räumliche Tiefenwirkung erzeugt.

## 5.5 Strukturbeschreibung von $K_2In_{12}Se_{19}$ : Die gemittelte Struktur bei Raumtemperatur (Modell A)

### 5.5.1 Einleitung

Der Feststoff  $K_2In_{12}Se_{19}$  kristallisiert trigonal in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr.148, HEXAGONAL AXES) mit den Gitterkonstanten<sup>19</sup>  $a = 13.8501(5)$  Å und  $c = 17.5875(7)$  Å ( $Z = 3$ ). Der neue Strukturtyp ist durch acht kristallographisch unabhängige Atomlagen charakterisiert, wobei Se1 ( $3b, \bar{3}$ .) und K1 ( $6c, 3$ .) spezielle Lagen besetzen. Alle Indium-Atome (In1, In2, In3), sowie Se2, Se3 und Se4 besetzen allgemeine Lagen ( $18f, 1$ ) (Tabelle 5.3; Abbildung 5.16), wobei für zwei der drei kristallographisch unabhängigen In-Positionen (In2 und In3) eine Fehlordnung ( $sof \approx 0.5$ ,  $d_{In_2-In_3} = 1.149(1)$  Å) beobachtet wird.

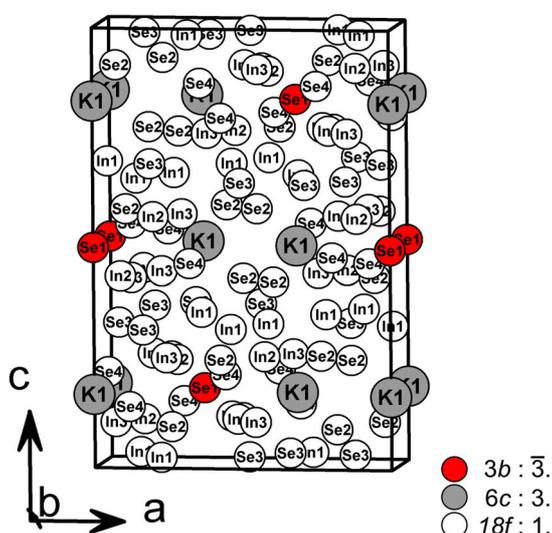


Abbildung 5.16: Die acht kristallographisch unabhängigen Atomlagen der Verbindung  $K_2In_{12}Se_{19}$  verteilen sich auf zwei spezielle (Se1:  $3b$  und K1:  $6c$ ) und sechs allgemeine Lagen ( $18f$ : In1, In2, In3, Se2, Se3, Se4). In dem hier dargestellten Strukturausschnitt sind die Positionen der jeweiligen Atome entsprechend ihrer Wykoff-Lage farbig gekennzeichnet.

### 5.5.2 Koordinationspolyeder der Kationen in $K_2In_{12}Se_{19}$ (RT)

Im Folgenden werden die ersten Koordinationssphären der Kationen in  $K_2In_{12}Se_{19}$  beschrieben. Indium ist ausschließlich tetraedrisch von Selen koordiniert (Abbildung 5.17). Die In-Se-Bindungslängen der drei kristallographisch unabhängigen Indium-Atome umfassen hierbei einen Bereich zwischen 2.40 und 2.70 Å. Der mittlere In-Se-Abstand für die einzelnen In-Atome variiert zwischen 2.56 bis 2.60 Å (Tabelle 5.7). Er stimmt mit den entsprechenden Werten für  $InSe_4$ -

<sup>19</sup> Gitterkonstanten aus IPDS-Daten.

Tetraeder in den Verbindungen  $Na_7In_3Se_8$  (2.59-2.60 Å) [49] und  $\gamma-In_2Se_3$  (2.59 Å) [91] gut überein.

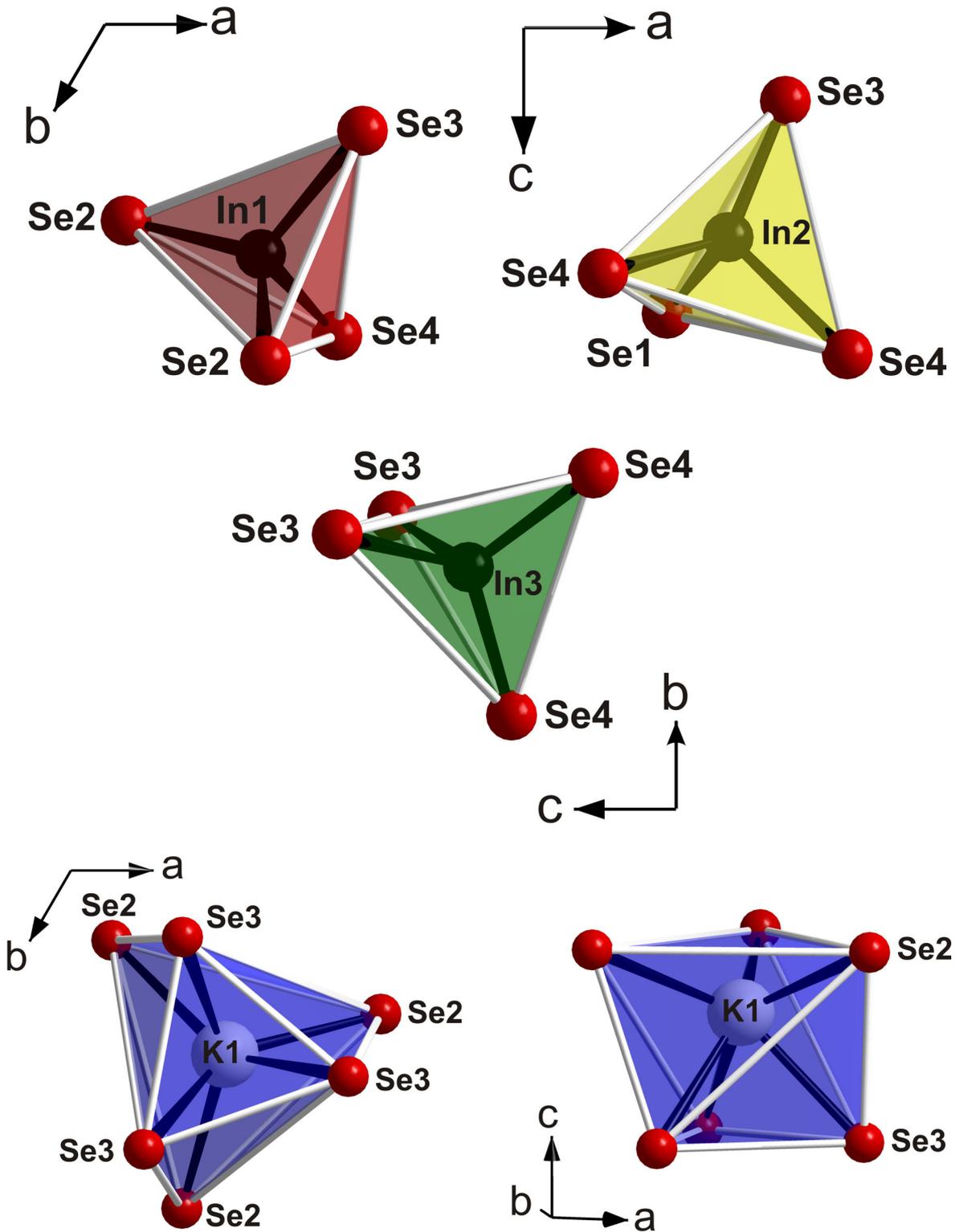


Abbildung 5.17: Vergleich der Polyeder der ersten Koordinationssphäre von In1, In2, In3 und K1 in  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Modell A). Indium ist ausschließlich tetraedrisch von Selen koordiniert, Kalium ist verzerrt oktaedrisch (*metaprismatisch*) von Selen umgeben.

Kalium ist verzerrt oktaedrisch (verzerrt trigonal prismatisch) von sechs Selen-Atomen umgeben.

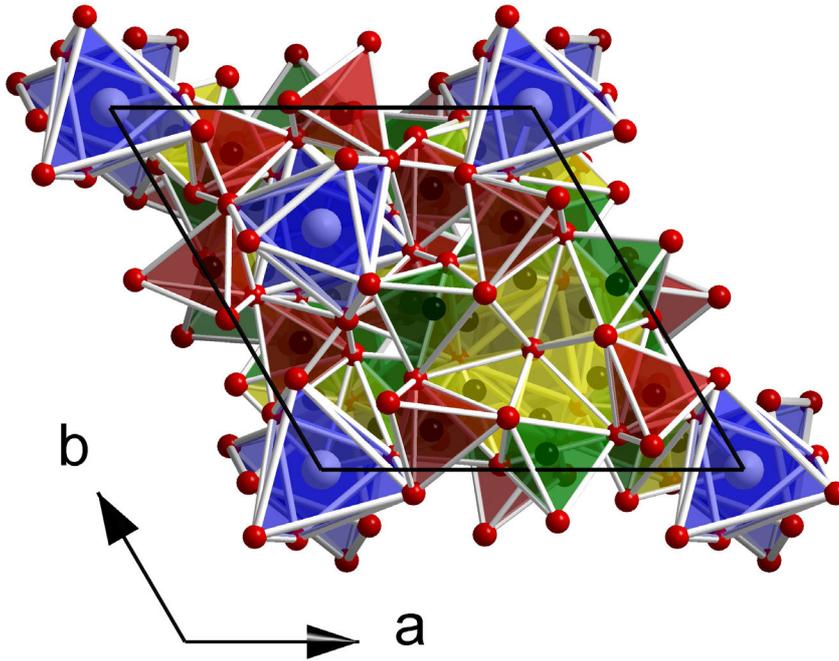
Während bei einem Oktaeder die gegenüberliegenden Dreiecksflächen um  $60^\circ$  gegeneinander verdreht sind, sind diese bei einem trigonalen Prisma auf Deckung. Das hier beobachtete Koordinationspolyeder der Kaliumatome entspricht keinem dieser Körper, kann aber jeweils als eine verzerrte Variante angesehen werden. Solche Polyeder werden auch als *Metaprismen* bezeichnet, da sie mit einem Torsionswinkel von ca.  $30^\circ$  (hier:  $24.77^\circ$ ) genau zwischen dem des Antiprismas (Oktaeder) und dem des trigonalen Prismas liegen. In Abbildung 5.17 ist das  $KSe_6$ -*Metaprisma* (Lage 6c) von  $K_2In_{12}Se_{19}$  dargestellt. Die K-Se-Abstände sind in Tabelle 5.7 aufgeführt. Jeweils drei der sechs K-Se-Abstände sind identisch.

Tabelle 5.7: Ausgewählte interatomare Abstände /Å von  $K_2In_{12}Se_{19}$  bei  $T = 22^\circ C$  (RT).

Zentralatom	Ligand	Abstand /Å	Zentralatom	Ligand	Abstand /Å
<b>In1</b>	– Se2	2.5281(6)	<b>In3</b>	– Se4	2.4937(7)
	– Se2	2.5342(6)		– Se4	2.5071(7)
	– Se3	2.6260(6)		– Se3	2.5603(8)
	– Se4	2.6656(5)		– Se3	2.6971(8)
	∅	2.5885		∅	2.5646
<b>In2</b>	– Se3	2.4061(8)	<b>K1</b>	– Se2 (3×)	3.394(1)
	– Se4	2.6433(8)		– Se3 (3×)	3.482(2)
	– Se1	2.6539(7)		<b>Se1</b>	– In3 (6×)
	– Se4	2.7014(8)	– In2 (6×)		2.6539(7)
	∅	2.6012			
<b>In2</b>	– In3	1.149(1)			

Auf den ersten Blick erscheint die Gesamtstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  eher kompliziert, da sie eine komplexe dreidimensionale Anordnung von ecken-, kanten- und „flächenverknüpften“  $InSe_4$ -Tetraedern sowie „isolierte“  $KSe_6$ -Metaprismen aufweist. Projektionen der Gesamtstruktur entlang [001] und [011] mit den jeweiligen Polyedern der ersten Koordinationssphäre sind in Abbildung 5.18 dargestellt. Der Strukturausschnitt in Abbildung 5.19 verdeutlicht die Verknüpfung dieser Polyeder. Die  $KSe_6$ -Metaprismen sind mit den  $InSe_4$ -Tetraedern der drei kristallographisch unabhängigen In-Atome über Ecken verknüpft. Die  $InSe_4$ -Tetraeder sind untereinander ecken- oder kantenverknüpft. Zusätzlich tritt eine Flächenverknüpfung zwischen den Tetraedern der Zentralatome In2 und In3 auf. Bereits Pauling erkannte, dass gemeinsame Kanten und, in noch stärkerem Maße, gemeinsame Flächen von Polyedern die Stabilität eines Ionenkristalls vermindern (Dritte Paulingsche Regel). Das Auftreten derartiger Verknüpfungen, insbesondere diejenige über gemeinsame Flächen, ist energetisch ungünstig. Im Falle der Raumtemperaturstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  ist diese Anordnung der Polyeder durch eine Fehlordnung der Indium-Positionen In2 und In3 nur scheinbar vorhanden.

(a)



(b)

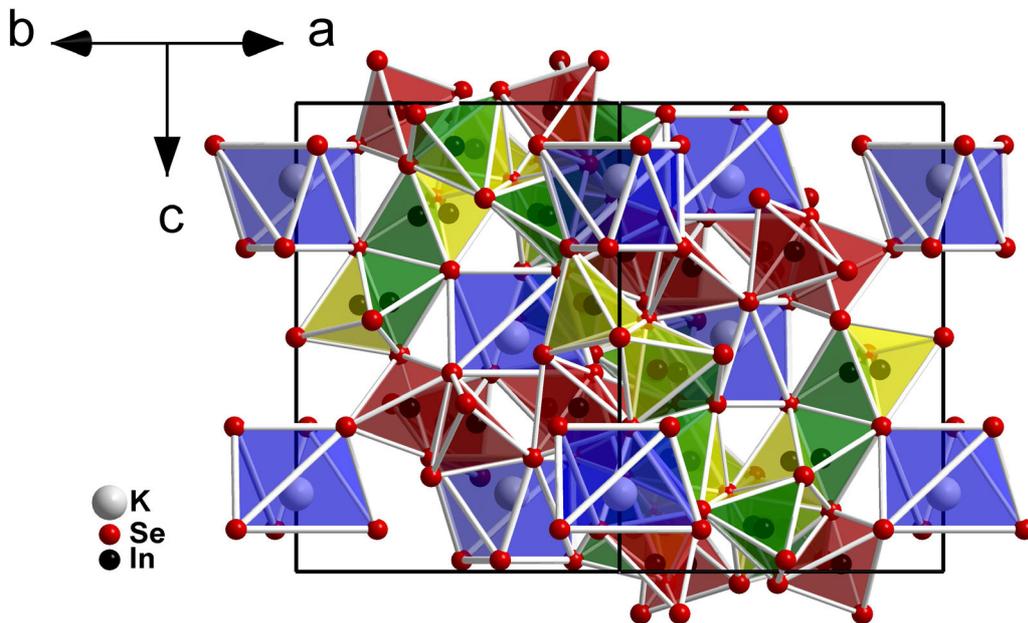


Abbildung 5.18: Die Projektionen der Kristallstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Raumtemperatur, Modell A) entlang  $[001]$  (a) und  $[011]$  (b) unterstreichen die komplexe Anordnung der  $InSe_4$ -Tetraeder und  $KSe_6$ -Metaprismen.

Dass die beiden In-Positionen (In2 und In3) niemals gleichzeitig besetzt sein können zeigt bereits der Abstand zwischen diesen Positionen, der mit  $d_{In_2-In_3} = 1.149(1) \text{ \AA}$  viel zu klein und damit physikalisch nicht sinnvoll ist.

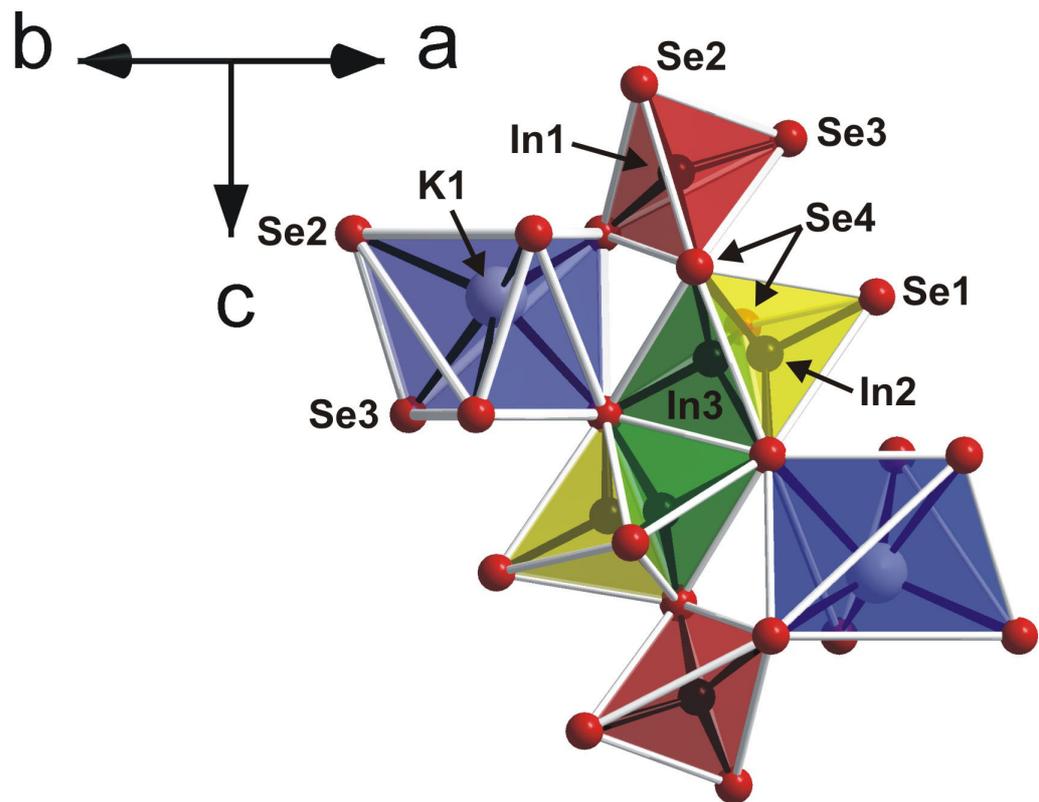


Abbildung 5.19: Strukturausschnitt aus  $K_2In_{12}Se_{19}$  (RT, Modell A, gemittelte Struktur) zur Verdeutlichung der Verknüpfung der Polyeder der ersten Koordinationssphäre. Die  $KSe_6$ -Metaprismen und  $InSe_4$ -Tetraeder sind über gemeinsame Ecken verknüpft. Untereinander sind die  $InSe_4$ -Tetraeder ecken- und kantenverknüpft. Man beachte, dass die Atome In2 und In3 nicht gleichzeitig besetzt sind [ $d_{In2-In3} = 1.149(1) \text{ \AA}$ ], sondern zwei Positionen mit einer jeweils 50%igen Besetzung repräsentieren, die *einem* fehlgeordneten In-Atom entsprechen. Die hier dargestellte Flächenverknüpfung tritt demnach in der Realität nicht auf.

Die Systematik in der Anordnung der Polyeder der ersten Koordinationssphäre erschließt sich erst nach einer eingehenderen Analyse der Struktur. Es lassen sich drei charakteristische Strukturfragmente separieren, die ausschließlich über gemeinsame Ecken zu Säulen entlang [001] verknüpft sind (Abbildung 5.20a). Bei diesen charakteristischen Strukturfragmenten handelt es sich um  $KSe_6$ -Metaprismen (Abbildung 5.20b), Ringe aus eckenverknüpften (über Se2-Atome)  $In_1Se_4$ -Tetraedern (Abbildung 5.20c), sowie Fragmente aus sechs sternförmig um eine Se1-Position angeordnete „flächenverknüpfte“  $InSe_4$ -Doppeltetraeder der fehlgeordneten In2- und In3-Atome (Abbildung 5.20).

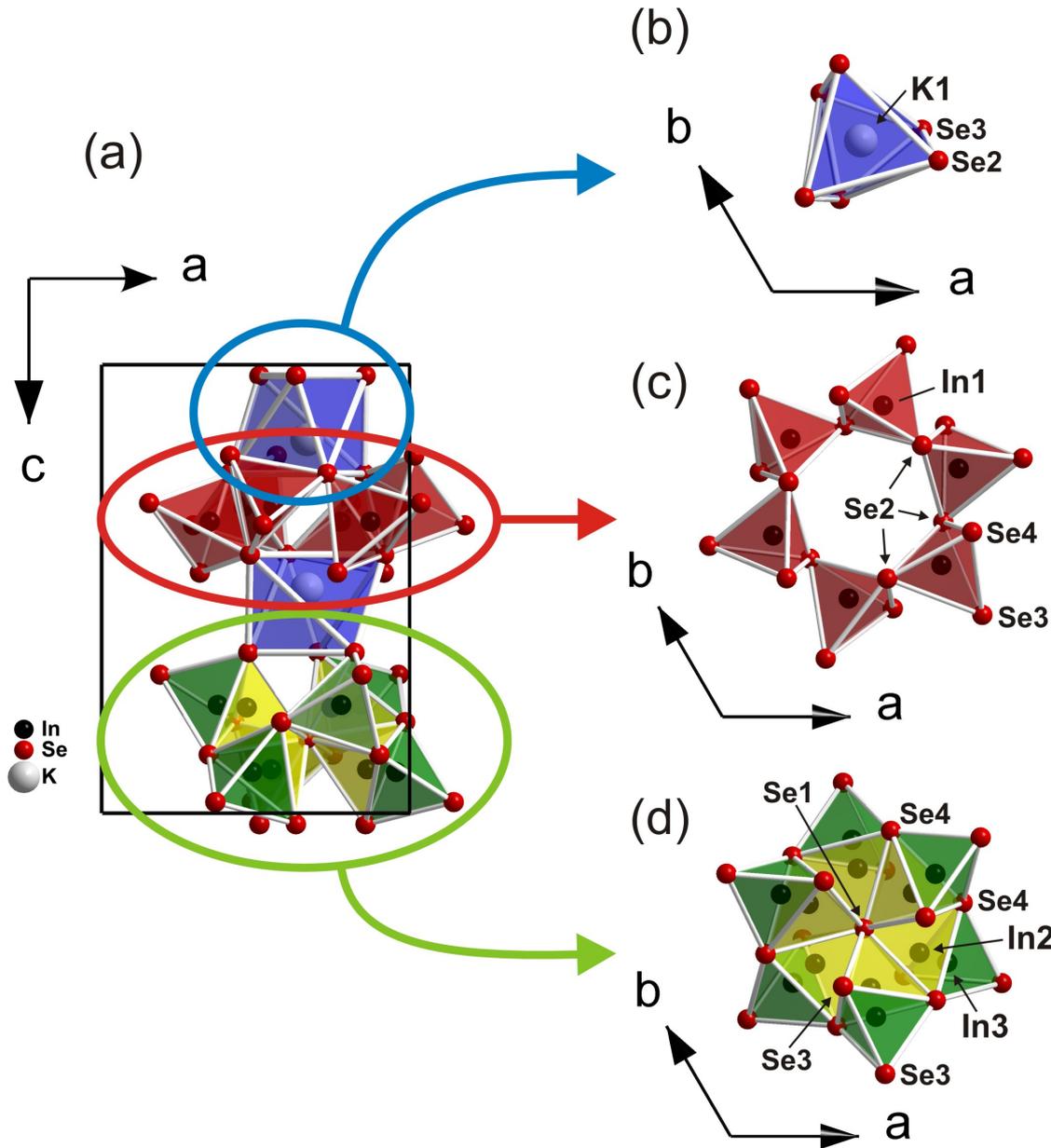


Abbildung 5.20: (a) Verknüpfung charakteristischer Bausteine zu einer Säule entlang  $[001]$  in  $K_2In_{12}Se_{19}$  (RT, Modell A, gemittelte Struktur); (b)  $KSe_6$ -Metaprisma; (c) Ring aus eckenverknüpften (über Se2)  $In_1Se_4$ -Tetraedern; (d) Sternförmiges Gebilde aus „flächenverknüpften“  $InSe_4$ -Tetraedern der fehlgeordneten In2- und In3-Atome um eine Se1-Position.

Die Gesamtstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  kann vollständig mit dem Motiv dieser Säule beschrieben werden. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes ist in Abbildung 5.21a eine dieser Säulen (S1) vollständig mit allen Polyedern als Projektion entlang  $[110]$  dargestellt. Ferner sind alle weiteren charakteristischen Strukturfragmente (Metaprismen, Tetraederringe, Sternförmige Fragmente) in Form ihrer Zentren eingezeichnet. Zur besseren Übersicht der Anordnung dieser Fragmente und zur Analyse der Abfolge dieser Bausteine in der Elementarzelle wurde jedem Fragment ein Symbol zugeordnet. Die schematische Darstellung der Gesamtstruktur unter Zuhilfenahme dieser Symbolik

(Abbildung 5.21b) zeigt deutlich, dass lediglich gegeneinander verschobene identische Stäbe (S2 - S6) die Struktur aufbauen. Die einzelnen Stäbe sind untereinander über Ecken und Kanten zur Gesamtstruktur verknüpft.

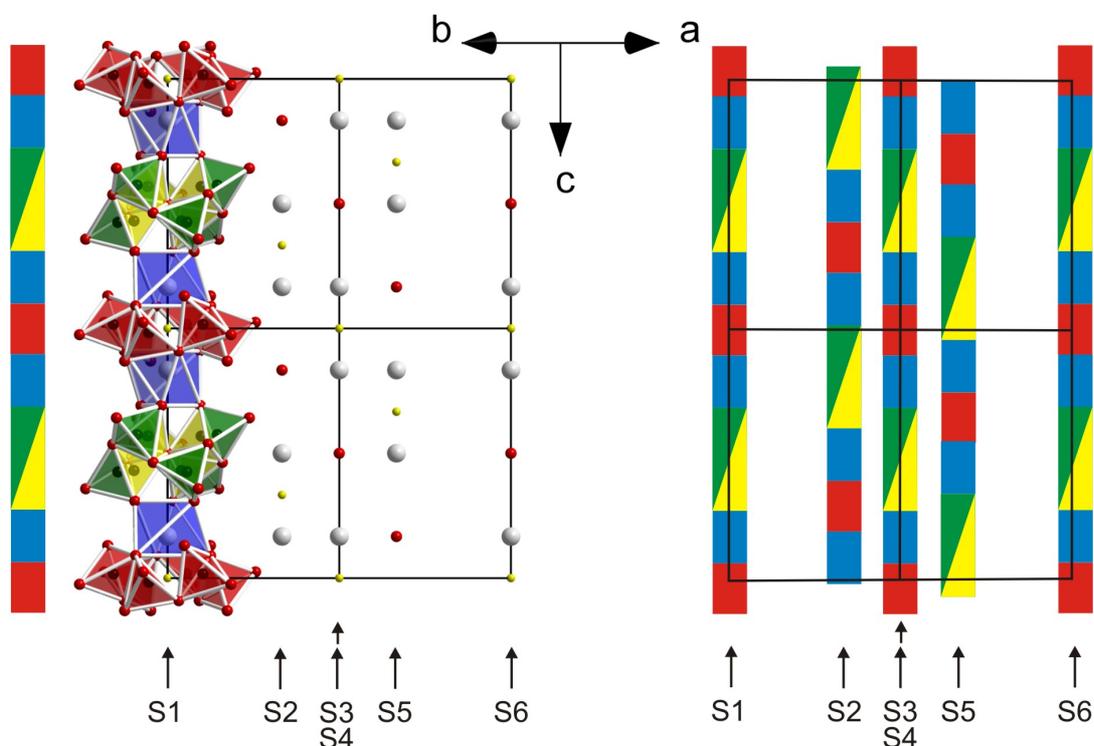


Abbildung 5.21: (a) Projektion einer verdoppelten Elementarzelle ( $2c$ ) der Verbindung  $K_2In_{12}Se_{19}$  (RT, Modell A, gemittelte Struktur) entlang  $[110]$ . Eine aus den charakteristischen Strukturfragmenten aufgebaute Säule (S1) ist vollständig mit allen Polyedern eingezeichnet. Eine schematische Darstellung in Form entsprechend farbiger Rechtecke ist links neben der Säule abgebildet. Die Säulen S2 – S6 sind lediglich durch die jeweiligen zentralen Positionen der einzelnen Strukturfragmente gekennzeichnet. (b) Schematische Darstellung, die den Aufbau der Gesamtstruktur aus identischen Säulen, die entlang  $[001]$  strukturspezifisch gegeneinander verschoben sind, verdeutlichen soll.

### 5.5.3 Anionenteilstruktur von $K_2In_{12}Se_{19}$ (RT)

#### 5.5.3.1 Polyeder der Ersten Koordinationssphäre der Anionenteilstruktur

Neben der Beschreibung der strukturellen Gegebenheiten in  $K_2In_{12}Se_{19}$  in Form der Polyeder der ersten Koordinationssphäre der Kationen sollten auch die Umgebungen der Anionen auf ihre Charakteristika hin untersucht werden. Die Se1-Atome sind jeweils von sechs Se4-Atomen im Abstand von  $d_{Se1-Se4} = 4.0169(4)$  Å und sechs Se3-Atomen im Abstand von  $d_{Se1-Se3} = 4.1483(5)$  Å umgeben. Hinter dieser 6+6-Koordination verbirgt sich ein nur leicht verzerrtes Iksosaeder (CN = 12) mit einem durchschnittlichen Zentralatom-Ligand-Abstand von  $\bar{d}_{Se1-Se3,4} = 4.0826$  Å (Tabelle 5.8, Abbildung 5.22a). Aufgrund der leichten Verzerrung des Iksosaeders treten fünf verschiedene periphere Se-Se-Abstände auf, die sich über einen Bereich von etwa 4.167 bis 4.554 Å erstrecken.

Damit liegt der mittlere periphere Se-Se-Abstand mit  $\bar{d}_{\text{peri}} = 4.2962 \text{ \AA}$  deutlich über dem mittleren Zentralatom-Ligand-Abstand.

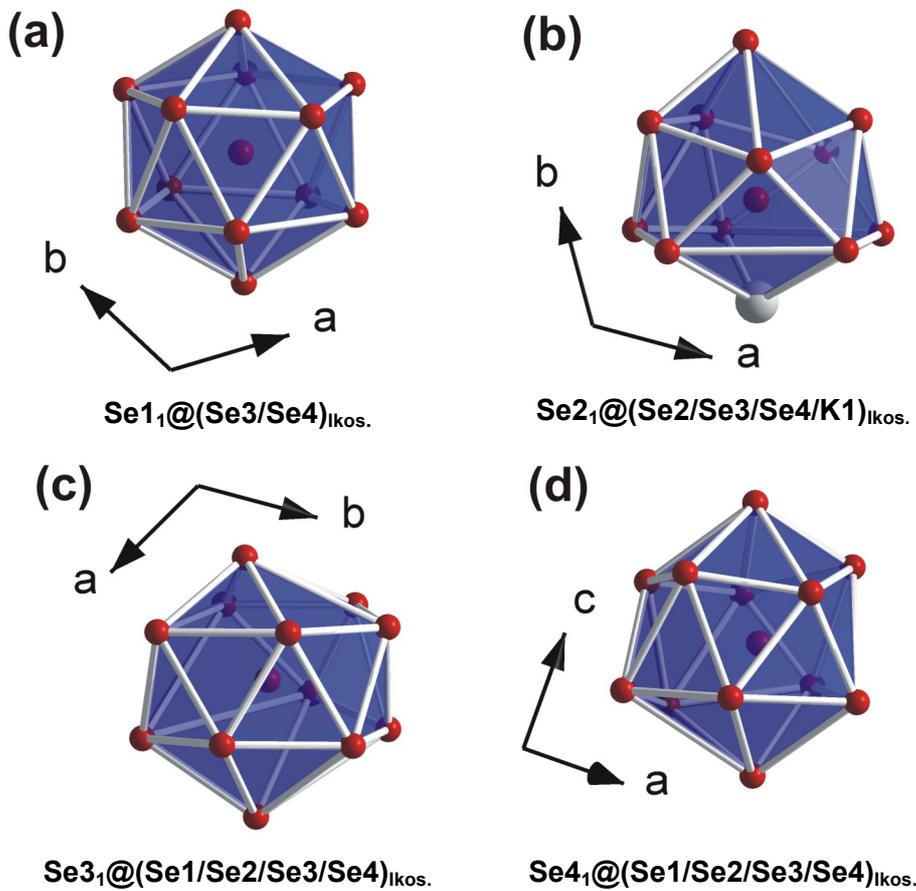


Abbildung 5.22: Die vier kristallographisch inäquivalenten Se-Atome (Se1-Se4) in  $K_2In_{12}Se_{19}$  zentrieren mehr oder weniger stark verzerrte  $Se_{12}$ - und  $(Se_{11}K)$ -Icosaeder. Die Abweichung von der idealen Icosaeder-Symmetrie ist bei den durch Se1 zentrierten Polyedern nur marginal. Nur im Falle von Se2 ist zur Vervollständigung der Koordinationssphäre ein K-Atom notwendig.

Auch Se3 und Se4 zentrieren mehr oder weniger stark verzerrte Icosaeder aus Se-Atomen. Für Se2 wird unter Zuhilfenahme eines K-Atoms ebenfalls ein Polyeder mit CN = 12 beobachtet (Abbildung 5.22b, c, d). Die Zentralatom-Ligand-Abstände sind in Tabelle 5.8 aufgeführt. Die durchschnittlichen Zentralatom-Ligand-Abstände von  $Se2_1@(Se2/Se3/Se4/K1)_{\text{Ikos.}}$  ( $\bar{d}_{\text{Se2-Lig}} = 4.0934 \text{ \AA}$ ) und  $Se4_1@(Se1/Se2/Se3/Se4)_{\text{Ikos.}}$  ( $\bar{d}_{\text{Se4-Lig}} = 4.0856 \text{ \AA}$ ) entsprechen weitestgehend demjenigen von  $Se1_1@(Se3/Se4)_{\text{Ikos.}}$  ( $\bar{d}_{\text{Se1-Lig}} = 4.0826 \text{ \AA}$ ).

Tabelle 5.8: Zentralatom-Ligand-Abstände ( $\text{\AA}$ ) der durch die vier kristallographisch inäquivalenten Se-Atome zentrierten Polyeder in  $K_2In_{12}Se_{19}$  (RT).

Zentralatom	Ligand	Abstand / $\text{\AA}$	Zentralatom	Ligand	Abstand / $\text{\AA}$
Se1 <sub>1</sub> @(Se3/Se4) <sub>Ikos.</sub> @(Se2) <sup>-</sup> <sub>Ikos.</sub>			Se3 <sub>1</sub> @(Se1/Se2/Se3/Se4) <sub>Ikos.</sub>		
<b>Se1</b>	– Se4 (6×)	4.0169(4)	<b>Se3</b>	– Se3	3.901(1)
	– Se3 (6×)	4.1483(5)		– Se4	3.9623(7)
	∅	4.0826		– Se2	4.0777(7)
	– Se2	6.3191(5)		– Se4	4.1102(7)
	– Se2 (3×)	6.3192(5)		– Se2	4.1165(7)
	– Se2 (2×)	6.3193(5)		– Se1	4.1483(5)
	– Se2 (6×)	6.7843(6)		– Se3 (2×)	4.2006(9)
	∅	6.5518		– Se4	4.2622(7)
				– Se4	4.2974(7)
		– Se2	4.4564(7)		
		– Se4	4.5541(7)		
		∅	4.1906		
Se2 <sub>1</sub> @(Se2/Se3/Se4/K1) <sub>Ikos.</sub>			Se4 <sub>1</sub> @(Se1/Se2/Se3/Se4) <sub>Ikos.</sub>		
<b>Se2</b>	– K1	3.394(1)	<b>Se4</b>	– Se2	3.6094(7)
	– Se4	3.6094(7)		– Se2	3.8417(6)
	– Se2	3.735(1)		– Se3	3.9623(7)
	– Se4	3.8417(6)		– Se2	3.9828(6)
	– Se4	3.9828(6)		– Se1	4.0169(4)
	– Se4	4.0566(7)		– Se2	4.0566(7)
	– Se3	4.0777(7)		– Se3	4.1103(7)
	– Se3	4.1165(7)		– Se4 (2×)	4.1666(5)
	– Se2 (2×)	4.4478(8)		– Se3	4.2622(7)
	– Se3	4.4565(7)		– Se3	4.2974(7)
	– Se3	4.9550(8)		– Se3	4.5541(7)
	∅	4.0934		∅	4.0856

Das von Se3 zentrierte Ikosaeder zeigt, mit einem mittleren Zentralatom-Ligand-Abstand von  $\bar{d}_{\text{Se3-Lig}} = 4.1906 \text{ \AA}$  einen abweichenden Wert.

Die mehr oder weniger stark verzerrten Ikosaeder durchdringen sich gegenseitig. Der in Abbildung 5.23 dargestellte Ausschnitt aus der Anionenteilstruktur soll diese Durchdringung verdeutlichen.

Ohne die Einbeziehung der K-Atome tritt für Se2 nur eine Koordinationszahl von 11 auf. Es handelt sich bei der Anionenteilstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  somit *nicht* um eine *dichte Tetraederpackung*. Auch unter Einbeziehung von Kalium ist das Kriterium für eine dichte Tetraederpackung (ausschließliches Auftreten von Frank-Kasper-Polyedern) nicht erfüllt, da Kalium selbst nur eine

Koordinationszahl von CN = 6 besitzt.

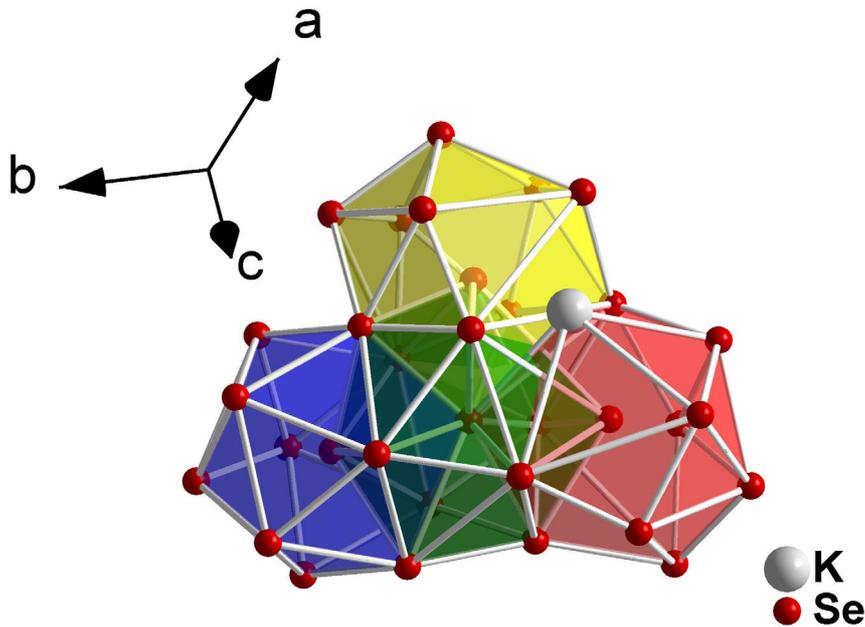


Abbildung 5.23: Ausschnitt aus der Anionenteilstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Die von den Anionen Se1, Se2, Se3 und Se4 zentrierten Ikosaeder durchdringen sich gegenseitig (Se1Se<sub>12</sub>: blau; Se2Se<sub>11</sub>K: rot; Se3Se<sub>12</sub>: gelb; Se4Se<sub>12</sub>: grün).

Trotz einiger andersartiger Hohlräume (Metaprismen) und der zusätzlichen Kalium Koordination im Falle des durch Se2 zentrierten Ikosaeders ( $Se_{2,1}@(\text{Se}_2/\text{Se}_3/\text{Se}_4/\text{K}_1)_{\text{Ikos.}}$ ) entspricht die Topologie der „Anionenteilstruktur“ von  $K_2In_{12}Se_{19}$  einer *dichten Tetraederpackung*.

### 5.5.3.2 Polyeder der zweiten Koordinationssphäre der Anionenteilstruktur

Eine genauere Untersuchung der Se-Se-Abstände weist, ausschließlich im Falle der bereits durch die nahezu ideale ikosaedrische Anordnung der ersten Koordinationssphäre auffälligen Se1-Atome, auf einen regelmäßigen Aufbau des Polyeders der zweiten Koordinationssphäre hin. Dieses Polyeder ist ausschließlich aus Se2-Atomen aufgebaut und umschließt das Ikosaeder der ersten Koordinationssphäre vollständig. In Abbildung 5.24 ist der endohedrale Aufbau der beiden Polyeder dargestellt.

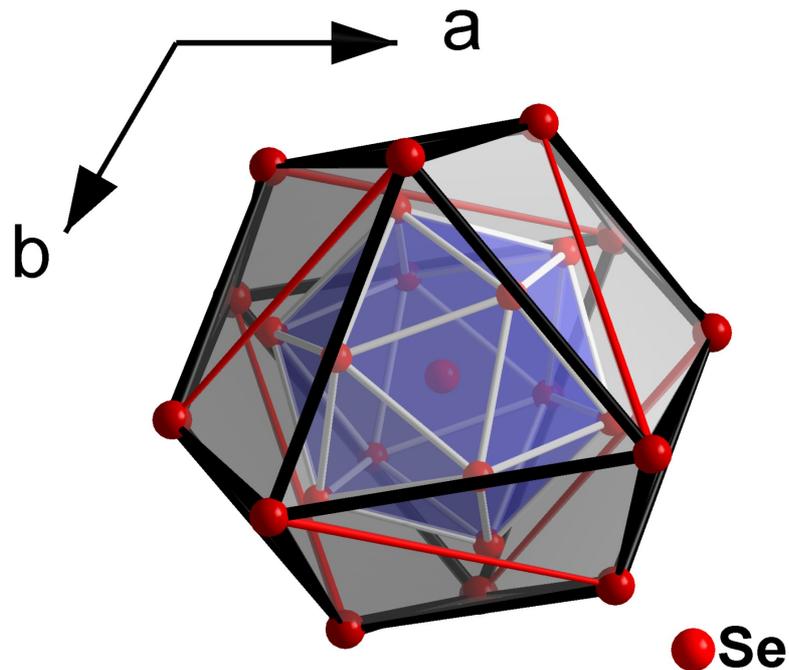


Abbildung 5.24: Endohedrales Aufbau der durch Se1 zentrierten Polyeder gemäß  $Se_{1,1}@(Se_3/Se_4)_{Ikos.}@(Se_2)_{Kubok./Ikos.}$ . Das Ikosaeder der ersten Koordinationssphäre ist aus Se3- und Se4-Atomen aufgebaut. Ausschließlich Se2-Atome bilden das Polyeder der zweiten Koordinationssphäre.

Die Topologie des Polyeders der zweiten Koordinationssphäre erinnert, in der Projektion entlang [001] (Abbildung 5.25e), an ein verzerrtes Kuboktaeder, in der Projektion der Abbildung 5.25f dagegen eher an ein verzerrtes Ikosaeder. Inwieweit dieses Polyeder im Zusammenhang mit Ikosaeder und Kuboktaeder steht, kann ausgehend von einem Oktaeder gezeigt werden (Abbildung 5.25a-d):

Ausgangspunkt dieser Betrachtungen ist Abbildung 5.25a, die ein ideales Oktaeder in Blickrichtung auf eine der acht Dreiecksflächen zeigt. Die linke Seite dieses gleichseitigen Dreiecks ist ausgehend von der oberen Spitze von 0 bis 1 skaliert.

Überspringen wir zunächst Abbildung 5.25b und wenden uns Abbildung 5.25c zu. Sie zeigt das Oktaeder mit „offenen Flächen“ (rote Kanten). In dieses Oktaeder ist ein ideales Ikosaeder eingefügt. Die blauen, gleichseitigen Dreiecke des Ikosaeders befinden sich innerhalb der Oktaederflächen und teilen mit ihren Ecken die Kanten des Oktaeders jeweils im gleichen Verhältnis. Das Verhältnis kann an der Skala abgelesen werden. In diesem Fall teilt die linke Spitze des blauen Dreiecks die skalierte Oktaederkante im Verhältnis 0.382:0.618. Es sei hier erwähnt, dass im Falle des Ikosaeders das Verhältnis der sich durch die Teilung der Oktaederkanten ergebenden Strecken dem *Goldenen Schnitt* ( $(\sqrt{5} - 1)/2 \sim 0.618$ ) entspricht. Die acht blauen Dreiecke ergänzen sich mit zwölf weiteren gelben, gleichseitigen Dreiecken, die nicht auf den

Oktaederflächen liegen, zu dem bereits erwähnten „Zwanzigflächner“, dem Ikosaeder.

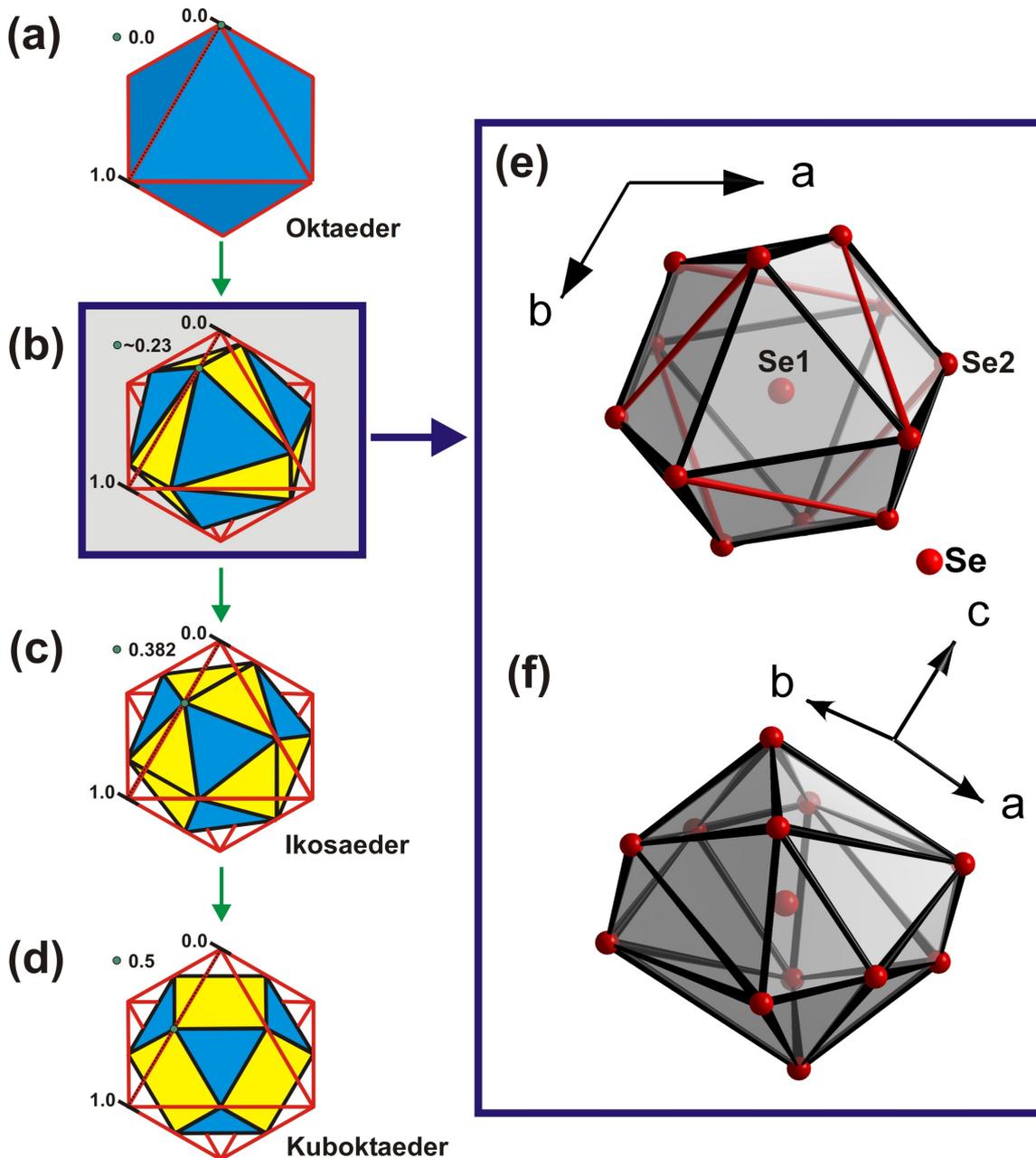


Abbildung 5.25: Zusammenhang zwischen Oktaeder, Ikosaeder, Kuboktaeder und dem von Se1 zentrierten Polyeder der zweiten Koordinationssphäre (Anionenteilstruktur) in  $K_2In_{12}Se_{19}$ .

Werden die blauen, gleichseitigen Dreiecke derart eingezeichnet, dass sie die Oktaederkanten im gleichen Verhältnis (1:1) teilen, d.h. eine Ecke befindet sich bei 0.5 der dargestellten Skala, so resultiert als Polyeder ein ideales Kuboktaeder (Abbildung 5.25d). Durch diese Anordnung der acht blauen Dreiecke werden jeweils die beiden über eine Kante verbundenen gelben Dreiecke des ursprünglichen Ikosaeders derart gegeneinander verdreht, dass letztendlich beide auf einer Ebene zu liegen kommen und somit ein Quadrat bilden. Aus den anfänglich zwölf gelben Dreiecken des

Ikosaeders ergeben sich die sechs Quadrate eines Kuboktaeders. Der platonische Körper Ikosaeder wurde in den archimedischen Körper Kuboktaeder umgewandelt.

Das in  $K_2In_{12}Se_{19}$  beobachtete Polyeder (Abbildung 5.25e) lässt sich anhand dieser Betrachtungsweise charakterisieren. Abbildung 5.25b ist zu entnehmen, dass ein Wert von 0.23 SKT resultiert.

Diese Art der Charakterisierung verdeutlicht eine nähere Verwandtschaft des Polyeders (0.23 SKT) mit einem Ikosaeder (0.382 SKT) als mit einem Kuboktaeder (0.5 SKT). Demnach sollte das von Se1 zentrierte Polyeder der zweiten Koordinationssphäre als stark verzerrtes Ikosaeder bezeichnet werden.

Dagegen spricht jedoch die visuelle Ähnlichkeit des Polyeders mit einem Kuboktaeder. Diese Vergleichbarkeit kann wiederum mit Hilfe des skalierten Oktaeders der Abbildung 5.25a-d erklärt werden. Das Einzeichnen der blauen Dreiecke mit einer Ecke bei kleinen Skalenwerten hat zur Folge, dass der Diederwinkel zwischen bestimmten kantenverknüpften verschiedenfarbigen (blau und gelb) Dreiecken abnimmt. Diese verknüpften Dreiecke sind in diesem Fall nur etwa um  $20.6^\circ$  verkippert und ähneln somit den quadratischen Flächen, wie sie in einem Kuboktaeder auftreten. Eine weitere Verkippung dieser verschiedenfarbigen Dreiecke über den dargestellten Punkt hinaus (Abbildung 5.25b), in Richtung kleiner Skalenwerte, würde eine dreieckige Fläche des Oktaeders ergeben. D.h. bei dem Übergang von einem Ikosaeder zu einem Oktaeder tritt eine Anordnung auf, die derjenigen eines Kuboktaeders ähnelt, bei einer weiteren Verzerrung aber nicht bei diesem endet.

Im Gegensatz dazu erfolgt der Übergang von einem Ikosaeder zu einem Kuboktaeder, wie er in den Abbildung 5.25c und Abbildung 5.25d dargestellt ist, durch eine Verkippung zweier gleichfarbenen (gelb) Dreiecke (Ikosaeder), bis eine ideale quadratische Fläche (Kuboktaeder) vorliegt (Diederwinkel  $0^\circ$ ).

Aufgrund der aufgezeigten Verwandtschaft des Polyeders mit einem Ikosaeder und der gleichzeitigen Ähnlichkeit mit einem Kuboktaeder kann keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Entsprechend wird im Folgenden die Bezeichnung Kuboktaeder/Ikosaeder verwendet.

## 5.5.3.3 Topologie der Anionenteilstruktur

Die Anionenteilstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  kann sehr einfach, ausgehend von einem der vier kristallographisch inäquivalenten Anionen (Se1) beschrieben werden: Wie bereits ausgeführt wurde, zeichnet sich die Se1-Position ( $3b, \bar{3}$ ) dadurch aus, dass sie im Gegensatz zu den übrigen Anionenpositionen zwei endohedrale Polyeder zentriert.

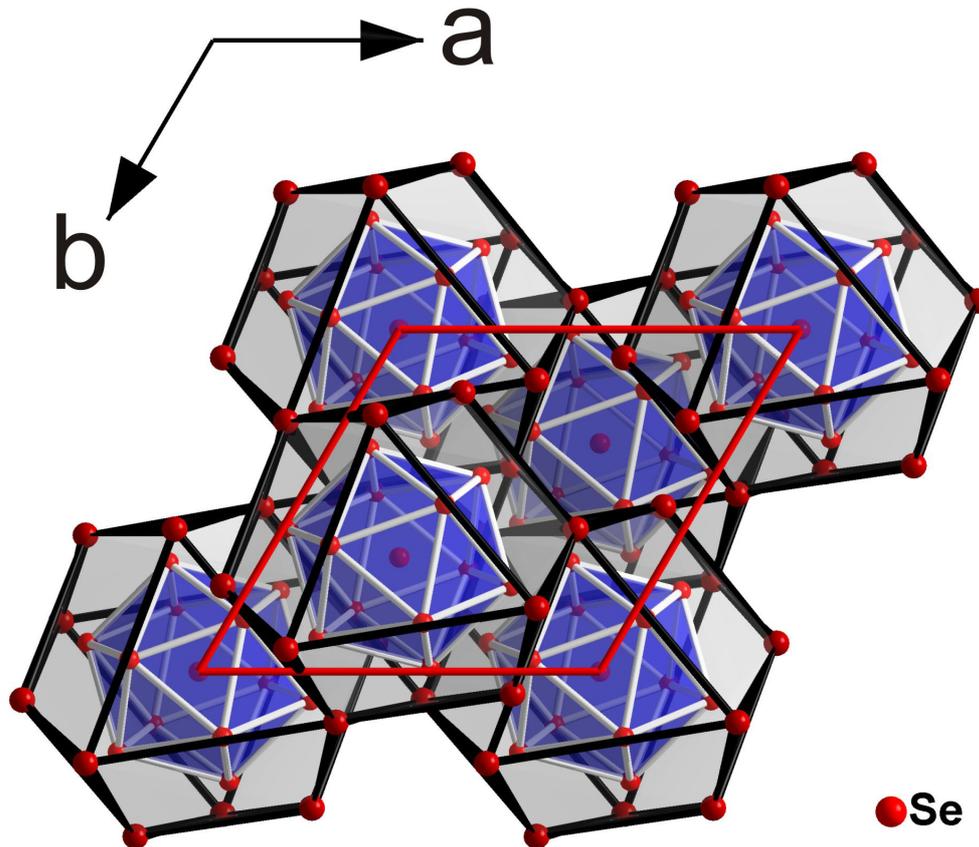


Abbildung 5.26: Packung der endohedralen Polyeder  $Se1_1@(Se3/Se4)_{Ikos.}@(Se2)_{Kubok./Ikos.}$  in  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Die Polyeder repräsentieren, ohne sich zu durchdringen, die gesamte Anionenteilstruktur. Zur besseren Übersicht sind im Falle der  $Se1_1@(Se2)_{Kubok./Ikos.}$ -Polyeder, die eine Mischung aus Ikosaeder und Kuboktaeder darstellen, nur die Polyederkanten der Kuboktaedervariante eingezeichnet.

Mit Hilfe dieser Polyeder ( $Se1_1@(Se3/Se4)_{Ikos.}@(Se2)_{Kubok./Ikos.}$ ) lässt sich die gesamte Anionenteilstruktur ohne Durchdringung darstellen (Abbildung 5.26). Die äußeren  $Se1_1@(Se2)_{Kubok./Ikos.}$  sind über gemeinsame Kanten verknüpft. Beispielhaft ist diese Verknüpfung in Abbildung 5.27 vergrößert dargestellt.

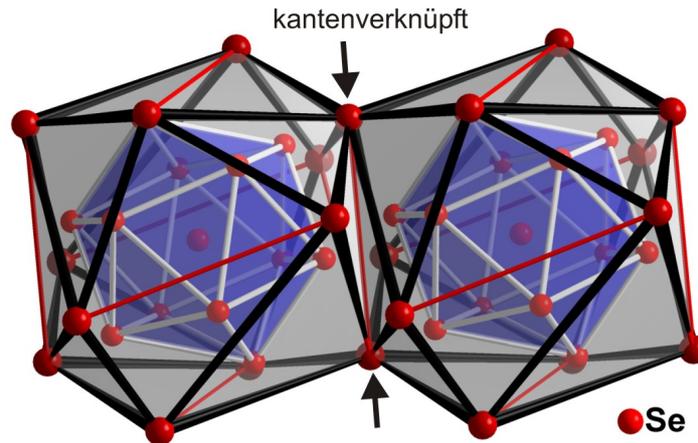


Abbildung 5.27: Durch den endohedralen Aufbau der von Se1 zentrierten Polyeder sind die  $Se1_1@((Se3/Se4)_{Ikos.})$  vollständig voneinander isoliert. Die äußeren  $Se1_1@((Se2)_{Kubok./Ikos.})$  Polyeder sind über gemeinsame Kanten verknüpft.

Die Packung der Se1-Atome und damit der endohedralen Polyeder kann auf unterschiedliche Weise beschrieben werden. Zum einen lässt sich die Anordnung der Se1-Positionen mit Hilfe einer entlang der Raumdiagonalen gestauchten kubisch flächenzentrierten Zelle darstellen; zum anderen ist eine Beschreibung mit einer nahezu kubisch primitiven Zelle möglich.

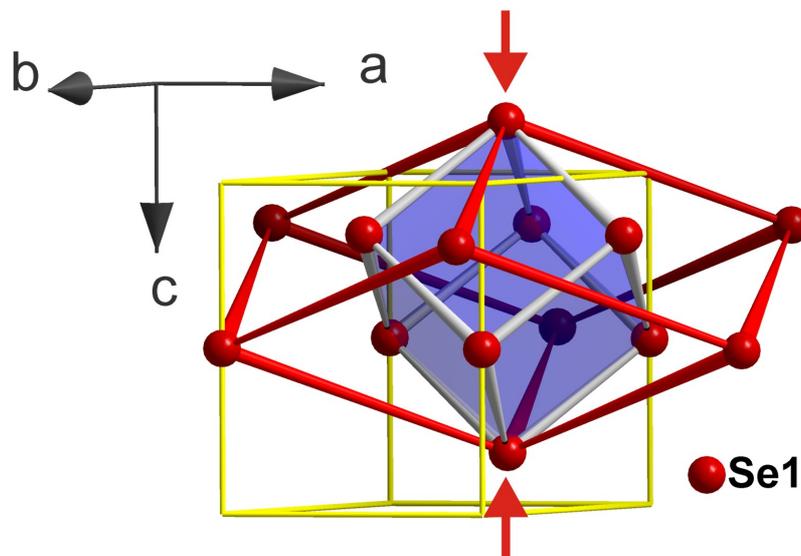


Abbildung 5.28: Beschreibungsmöglichkeiten der Anordnung von Se1 in  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Elementarzelle: gelbe Zellkanten): Die roten Zellkanten repräsentieren eine entlang einer Raumdiagonalen (rote Pfeile) gestauchte kubisch flächenzentrierte Zelle. Diese Stauchung ermöglicht eine zusätzliche Beschreibung als nahezu ideal kubisch primitive Zelle (graue Zellkanten, blauer Würfel).

Der Zusammenhang zwischen der Elementarzelle von  $K_2In_{12}Se_{19}$  und den beiden alternativen Beschreibungen ist in Abbildung 5.28 dargestellt. Die kubisch flächenzentrierte Zelle ist entlang

einer Raumdiagonalen<sup>20</sup> derart gestaucht, dass die Eckatome entlang der Stauchungsrichtung mit den flächenzentrierenden Se1-Atomen einen nahezu<sup>21</sup> idealen Würfel bilden.

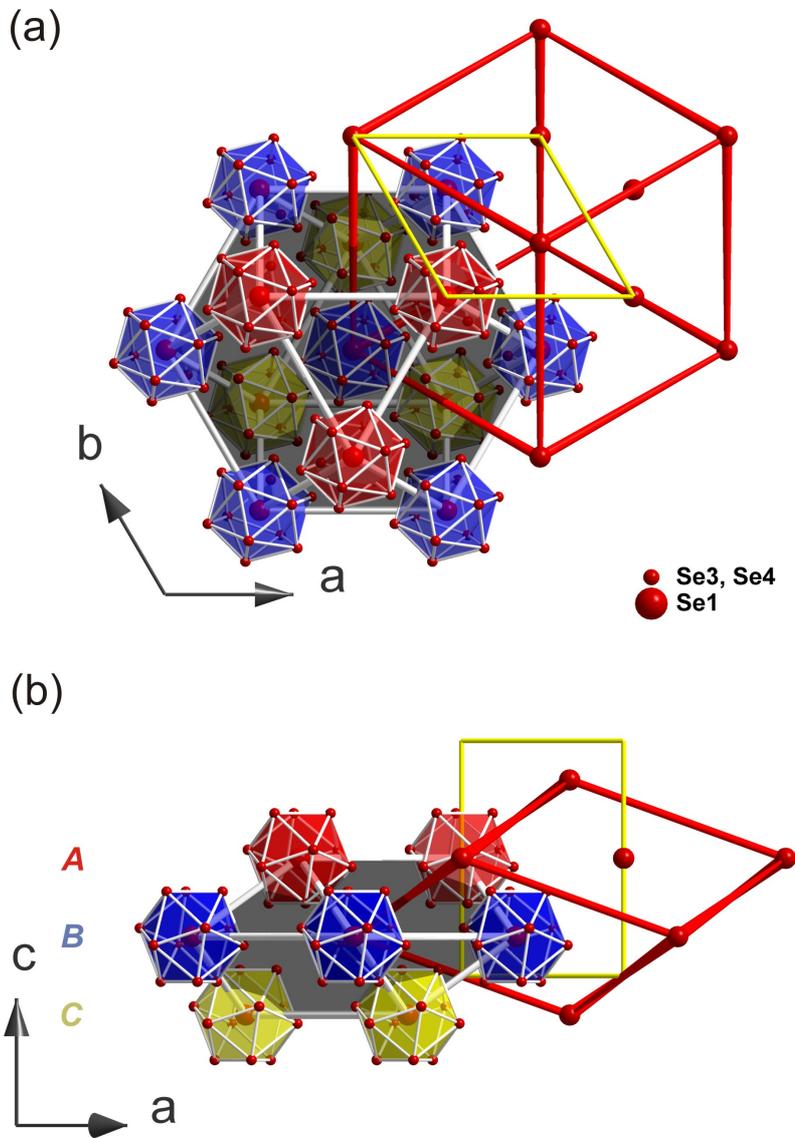


Abbildung 5.29: Ausschnitte aus der Anionenteilstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (gemittelte Struktur, RT) entlang  $[001]$  (a) und  $[010]$  (b) (gelbe Zellkanten). Die  $Se1@(Se3, Se4)_{IkoS}$ . Iksaeder bilden das Motiv einer kubisch dichtesten Packung (kdP). Die kubisch flächenzentrierte Zelle (rote Zellkante) der kdP ist entlang  $[001]$  stark gestaucht. Zur Verdeutlichung der kubisch dichtesten Packung ist ein Kuboktaeder eingezeichnet. Die Schichtfolge ABC der kdP ist farbig hervorgehoben.

Die Anordnung auf Basis der verzerrt flächenzentrierten Zelle ist in Abbildung 5.29 dargestellt. Legt

<sup>20</sup> Die Raumdiagonale der pseudokubischen Zelle entspricht der Richtung  $[001]$  in der trigonalen Zelle von  $K_2In_{12}Se_{19}$ .

<sup>21</sup>  $\angle(Se1; Se1) = 88.6(1)^\circ$  bzw.  $\angle(Se1; Se1) = 91.4(1)^\circ$



## 5.6 Strukturaufklärung – Teil II: Temperaturabhängige Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen an $K_2In_{12}Se_{19}$

### 5.6.1 Einleitung

Zur näheren Charakterisierung der Fehlordnung und der Streuphänomene wurden temperaturabhängige Einkristallstrukturanalysen in einem Temperaturbereich von  $-100\text{ °C}$  bis  $400\text{ °C}$  durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse der Messungen sollen im Folgenden vorgestellt werden.

### 5.6.2 Experimentelles

*Tieftemperaturmessung.* Die Messung bei  $T = -100\text{ °C}$  erfolgte mit Hilfe des Durchflusskryostaten Cryostream 500 der Firma Oxford (Oxford). Als Kühlmittel diente flüssiger Stickstoff. Der Absolutfehler beträgt etwa  $\Delta T = 1\text{ K}$  bei  $100\text{ K}$ . Im Betrieb wurden allerdings geringere Schwankungen als  $1\text{ K}$  beobachtet. Zur Eichung wird vor der Messung ein Thermoelement am Ort des Kristalls positioniert und die gewählte Temperatur mit der tatsächlich gemessenen Temperatur verglichen.

*Hochtemperaturmessungen.* Für die Hochtemperaturmessungen ( $T = 200\text{ °C}$  und  $T = 400\text{ °C}$ ) wurde ein  $K_2In_{12}Se_{19}$ -Einkristall in einem evakuierten Markröhrchen fixiert und mit dem Heizaufsatz der Firma Stoe (Darmstadt) temperiert. Die gewünschten Temperaturen wurden mit einer Heizrate von etwa  $60\text{ K/h}$  eingestellt. Der Absolutfehler beträgt bei den angegebenen Temperaturen etwa  $\Delta T = 10\text{ K}$  (abgeschätzt).

### 5.6.3 Ergebnisse

#### *Analyse der Reflexintensitäten im reziproken Raum*

Für eine erste qualitative Beurteilung der Auswirkungen unterschiedlicher Temperaturen auf die Kristallstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  wurden jeweils identische Projektionen (RECIPE [64]) des reziproken Raums der Hochtemperatur (HT)- und Tieftemperatur (TT)-Messungen gegenübergestellt. In Abbildung 5.31 ist exemplarisch eine dieser Reihen dargestellt. In der gewählten Projektionsrichtung  $[012]^*$  sind die diffusen Ringe eindeutig isoliert von den scharfen Braggreflexen; es kommt zu keiner störenden Überlappung. Der qualitative Vergleich dieser Projektionen zeigt eine deutliche Abnahme der Intensitäten der diffusen Ringe mit steigender Temperatur. Im Temperaturbereich zwischen  $200\text{ °C}$  und  $400\text{ °C}$  nehmen die diffusen Intensitäten stark ab und sind bei etwa  $400\text{ °C}$  vollständig verschwunden. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei den scharfen Braggreflexen keine signifikante Intensitätsänderung.

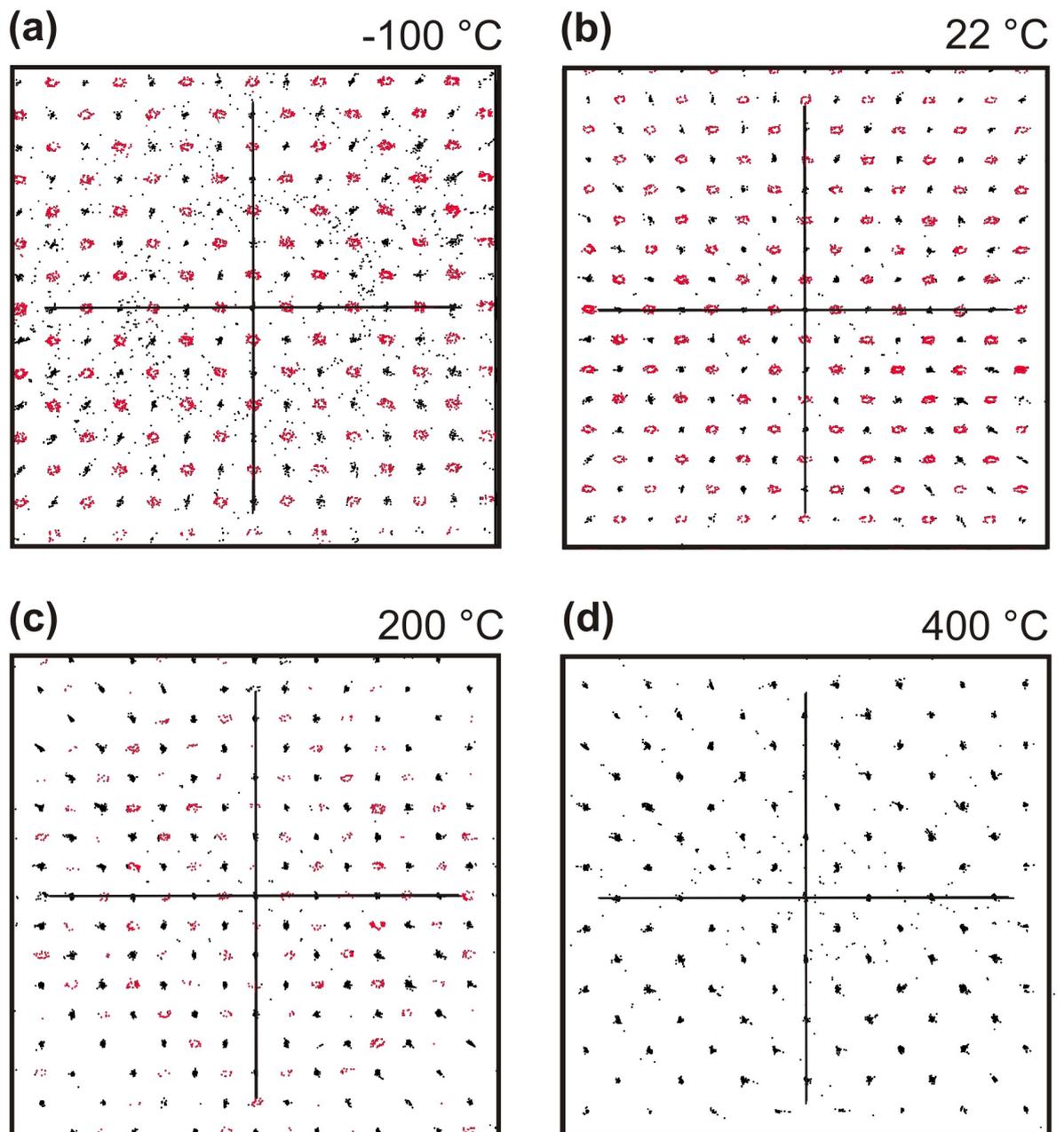


Abbildung 5.31: Projektionen des reziproken Raums von  $K_2In_{12}Se_{19}$  für unterschiedliche Temperaturen ((a)  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $22\text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , (d)  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) entlang  $[012]^*$ . Mit zunehmender Temperatur nehmen die diffusen, ringförmigen Intensitäten (rot hervorgehoben) ab.

Eine weitere Möglichkeit zur Verdeutlichung der Intensitätsabnahme mit steigender Temperatur, die auch eine Aussage über die Quantität zulässt, bietet das Programm SPACE [65]. In Abbildung 5.32 sind simulierte  $hk1$ -Ebenen (bezogen auf Zelle II) für unterschiedliche Temperaturen gegenübergestellt. Die dargestellten Farben entsprechen bestimmten Intensitäten deren Kodierung in den Farbskalen ersichtlich ist. Auch hier beobachtet man eine deutliche Abnahme der diffusen Intensitäten mit steigender Temperatur, bis sie bei etwa  $400\text{ }^\circ\text{C}$  nahezu verschwunden sind. Zur Veranschaulichung dieser Abnahme ist in Abbildung 5.33 das Streuphänomen um die Position mit

dem Index  $\bar{1}41$  ( $hk1$ -Ebene) bei den unterschiedlichen Messtemperaturen vergrößert dargestellt. Die Intensitätsabnahme dieses diffusen Rings ist in dem Diagramm der Abbildung 5.34 für  $22^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$ <sup>22</sup> dargestellt. Die ermittelte Ausgleichsgerade gehorcht einem exponentiellen Zerfallsgesetz 1. Ordnung ( $y = y_0 + A_1 \exp(-T/t_1)$ ;  $y_0=418.1$ ;  $A_1=1156.6$ ;  $t_1=109.4$  (Zerfallskonstante);  $T$  = Temperatur).

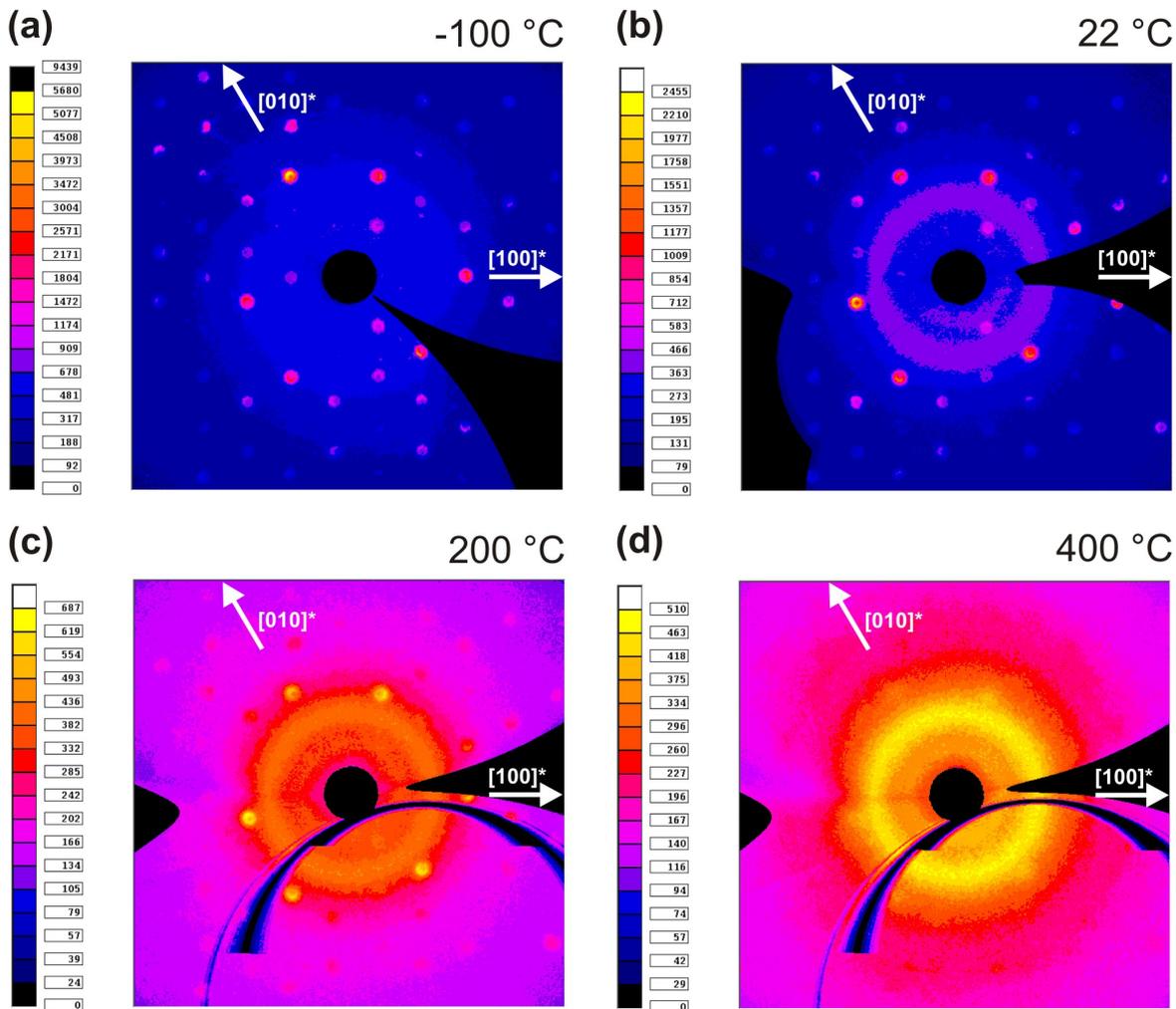


Abbildung 5.32: Simulierte reziproke  $hk1$ -Ebene von  $K_2In_{12}Se_{19}$  bei  $-100^\circ\text{C}$  (a),  $22^\circ\text{C}$  (b),  $200^\circ\text{C}$  (c) und  $400^\circ\text{C}$  (d). Die Intensitäten sind entsprechend der jeweils links dargestellten Farbskala kodiert. Demnach nehmen die Intensitäten der diffusen Ringe mit steigender Temperatur ab. Bei  $400^\circ\text{C}$  sind die diffusen Intensitäten nahezu verschwunden.

<sup>22</sup> Der Intensitätswert der bei  $-100^\circ\text{C}$  (TT-Messung) ermittelt wurde kann aufgrund der deutlich abweichenden Belichtungsdauer nicht mit den Intensitäten bei den hier aufgeführten Temperaturen verglichen werden. Er wurde bei dieser Betrachtung vernachlässigt.

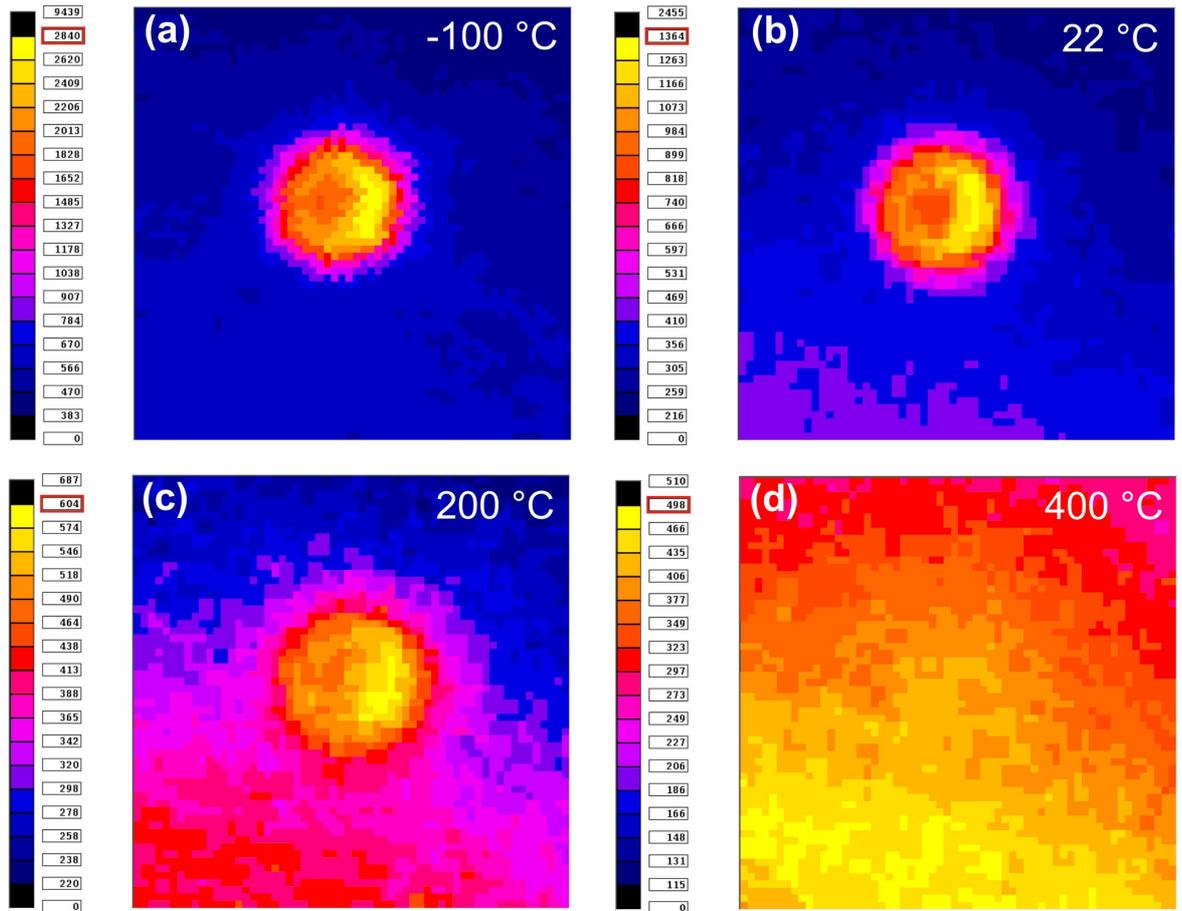


Abbildung 5.33: Diffuser Ring der simulierten  $hk1$ -Ebene von  $K_2In_{12}Se_{19}$  um  $\bar{1}41$ . Die Intensität nimmt mit steigender Temperatur ab. Bei 400 °C ist der Ring nahezu verschwunden.

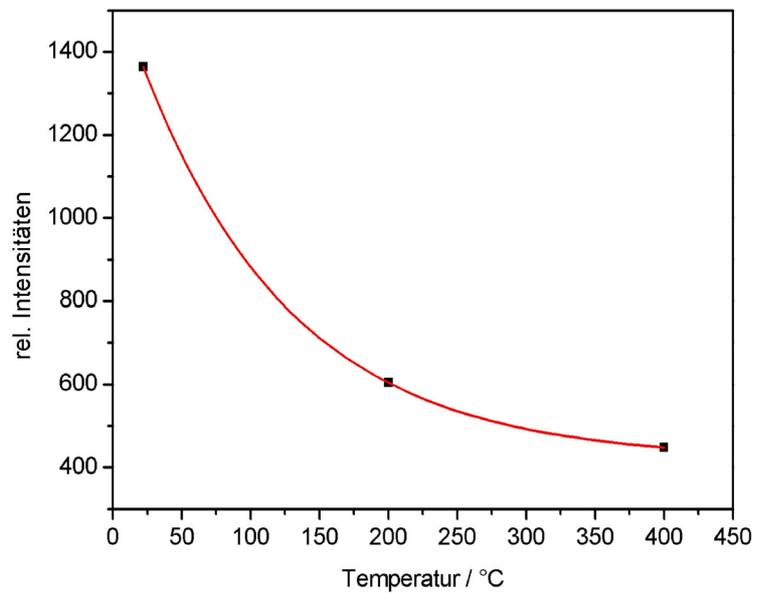


Abbildung 5.34: Intensitätsabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur.

### Strukturverfeinerung der TT- und HT-Einkristallmessungen

Eine Strukturverfeinerung unter Vernachlässigung sämtlicher diffusen Intensitäten ist bei allen TT- und HT-Messungen auf Basis der gemittelten Struktur (Modell A, Zelle I) möglich. Aufgrund der identischen Verfeinerungsstrategien wird hier auf eine ausführliche Beschreibung verzichtet. Die wichtigsten Mess- und Verfeinerungsparameter der Einkristallstrukturuntersuchungen bei  $-100^\circ\text{C}$ ,  $22^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$  sind in Tabelle 5.9 zusammengestellt. Die Strukturdaten (Lage- und Auslenkungsparameter, Besetzungsfaktoren) der einzelnen Messungen sind im Anhang 8.7 und 8.8 aufgeführt.

### Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von $K_2In_{12}Se_{19}$

Die aus Einkristalldaten ermittelten Gitterparameter im Temperaturbereich von 173 K bis 673 K sind in den Diagrammen der Abbildung 5.35 dargestellt. Der korrelative Zusammenhang der Messpunkte wurde untersucht und das Ergebnis in Form der jeweils resultierenden Ausgleichskurve in die Diagramme eingefügt.

In allen drei Fällen ( $a(T)$ ,  $c(T)$  und  $V(T)$ ) ergeben sich nur mäßige Korrelationskoeffizienten  $r$  für die Exaktheit des linearen Zusammenhangs. Besser lässt sich die Temperaturabhängigkeit des jeweiligen Gitterparameters in dem hier untersuchten Bereich durch eine parabelförmige Kurve beschreiben. Ergänzende temperaturabhängige pulverröntgenographische Untersuchungen<sup>23</sup> bestätigen die nicht-lineare Korrelation der Gitterparameter. In Abbildung 5.36 sind die aus den pulverröntgenographischen Untersuchungen ermittelten Zellvolumina zusammen mit den Daten der Einkristallstrukturuntersuchungen aufgetragen. Die aus den Einkristalldaten ermittelte parabelförmige Temperaturabhängigkeit des Zellvolumens ergänzt sich mit den Pulverdaten zu einer flachen S-Kurve. Demnach folgt das Zellvolumen einer sigmoidalen Temperaturabhängigkeit, die auf eine Phasenumwandlung höherer Ordnung (*kontinuierlicher Übergang*) schließen lässt.

---

<sup>23</sup> Die pulverröntgenographischen Untersuchungen wurden von Herrn Kledi Xhaxhiu an dem STOE STADIP\_P Pulverdiffraktometer mit HUBER Heizaufsatz und linearem ortsempfindlichen Detektor durchgeführt. Die Pulverproben wurden in evakuierten Glaskapillaren mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung vermessen. Als interner Standard zur Ermittlung der Proben temperatur wurde Iridium eingesetzt.

Tabelle 5.9: Mess- und Verfeinerungsparameter temperaturabhängiger Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen von  $K_2In_{12}Se_{19}$ .

Temperatur	$T = -100\text{ °C}$	$T = 22\text{ °C}$	$T = 200\text{ °C}$	$T = 400\text{ °C}$
Summenformel	$K_2In_{12}Se_{19}$			
Molare Masse	$M = 2956.3(1)\text{ g/mol}$			
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073\text{ Å}$			
Farbe	dunkelrot			
Kristallgröße	0.25 mm × 0.22 mm × 0.13 mm			
Kristallsystem, RG	trigonal, $R\bar{3}$ (Nr. 148, HEXAGONAL AXES)			
Gitterkonstanten	$a = 13.8271(6)\text{ Å}$ $c = 17.5361(7)\text{ Å}$	$a = 13.8465(6)\text{ Å}$ $c = 17.5777(9)\text{ Å}$	$a = 13.8819(5)\text{ Å}$ $c = 17.6395(9)\text{ Å}$	$a = 13.9318(5)\text{ Å}$ $c = 17.7226(9)\text{ Å}$
Zellvolumen	$V = 2903.5(2)\text{ Å}^3$	$V = 2918.6(2)\text{ Å}^3$	$V = 2943.8(2)\text{ Å}^3$	$V = 2979.0(2)\text{ Å}^3$
Zellbesetzung	$Z = 3$			
Berechnete Dichte	$\rho = 5.072\text{ Mg/m}^3$	$\rho = 5.046\text{ Mg/m}^3$	$\rho = 5.003\text{ Mg/m}^3$	$\rho = 4.944\text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 25.082\text{ mm}^{-1}$	$\mu = 24.952\text{ mm}^{-1}$	$\mu = 24.738\text{ mm}^{-1}$	$\mu = 24.446\text{ mm}^{-1}$
Messgerät	STOE IPDS I			
$\varphi$ - Modus, Detektorabstand	Oszillation, $d = 70\text{ mm}$			
Belichtungszeit/ Aufnahme	$t = 6\text{ min}$	$t = 2$	$t = 2$	$t = 2.2$
Messbereich ( $\varphi$ )	$-0.5^\circ \leq \varphi \leq 209.5^\circ$	$-1^\circ \leq \varphi \leq 217.4^\circ$	$-1^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$	$-1^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$
$\varphi$ - Inkrement	$0.7^\circ$	$0.6^\circ$	$0.6^\circ$	$0.6^\circ$
Messbereich ( $\theta$ )	$\theta_{\min} = 2.88^\circ$ $\theta_{\max} = 25.85^\circ$	$\theta_{\min} = 2.87^\circ$ $\theta_{\max} = 25.96^\circ$	$\theta_{\min} = 2.86^\circ$ $\theta_{\max} = 25.98^\circ$	$\theta_{\min} = 2.85^\circ$ $\theta_{\max} = 25.98^\circ$
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 16$ $-21 \leq l \leq 21$	$-17 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 16$ $-21 \leq l \leq 21$	$-16 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $-21 \leq l \leq 21$	$-17 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $-21 \leq l \leq 21$
gemessene Reflexe	8040	8487	14394	14538
unabhängige Reflexe	1241	1270	1294	1299
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1193	1174	1205	1140
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0.0455$	$R_{\text{int}} = 0.0410$	$R_{\text{int}} = 0.0449$	$R_{\text{int}} = 0.0388$
Vollständigkeit bis $\theta_{\max}$	99.0 %	99.6 %	99.9 %	99.7 %
Absorptionskorrektur	numerisch [71]			
Strukturlösung	direkte Methode [73]			
Strukturverfeinerung	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$ [74]			
Daten / Restraints/ Parameter	1241 / 0 / 64	1270 / 0 / 64	1294 / 0 / 64	1299 / 0 / 68
GooF an $F^2$	1.157	1.042	1.102	1.030
$F(000)$	3816	3816	3816	3816
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0183$ $wR_2 = 0.0377$	$R_1 = 0.0190$ $wR_2 = 0.0425$	$R_1 = 0.0250$ $wR_2 = 0.0514$	$R_1 = 0.0295$ $wR_2 = 0.0612$
Gütefaktoren [alle Refl.]	$R_1 = 0.0197$ $wR_2 = 0.0381$	$R_1 = 0.0214$ $wR_2 = 0.0432$	$R_1 = 0.0272$ $wR_2 = 0.0524$	$R_1 = 0.0346$ $wR_2 = 0.0636$
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon = 0.00122(3)$	$\varepsilon = 0.00046(2)$	$\varepsilon = 0.00045(2)$	$\varepsilon = 0.00064(3)$
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -0.621\text{ e/Å}^3$ $\rho_{\max} = 0.732\text{ e/Å}^3$	$\rho_{\min} = -0.822\text{ e/Å}^3$ $\rho_{\max} = 0.818\text{ e/Å}^3$	$\rho_{\min} = -0.918\text{ e/Å}^3$ $\rho_{\max} = 0.953\text{ e/Å}^3$	$\rho_{\min} = -0.959\text{ e/Å}^3$ $\rho_{\max} = 1.286\text{ e/Å}^3$

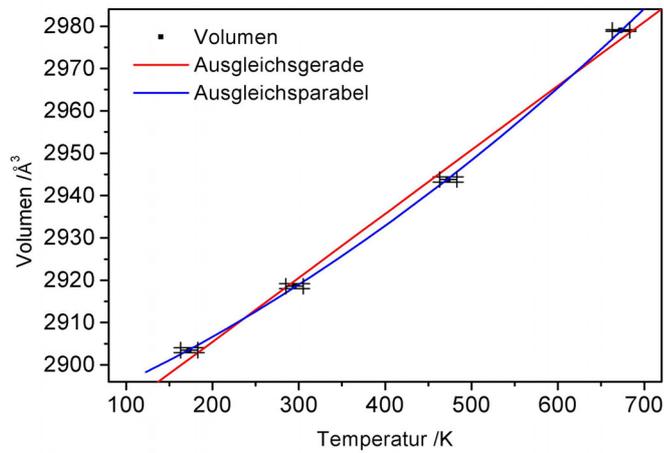
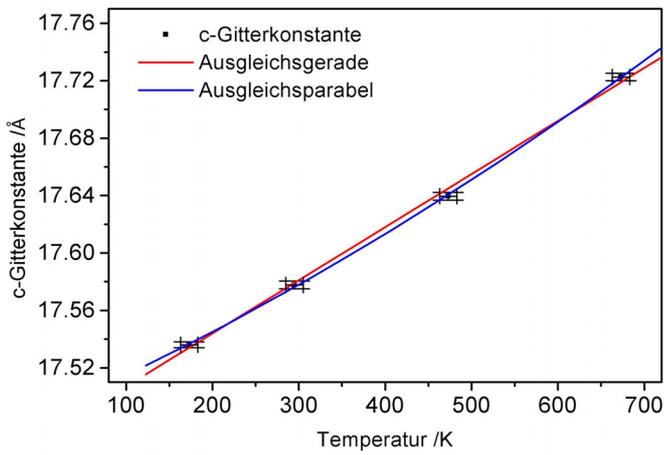
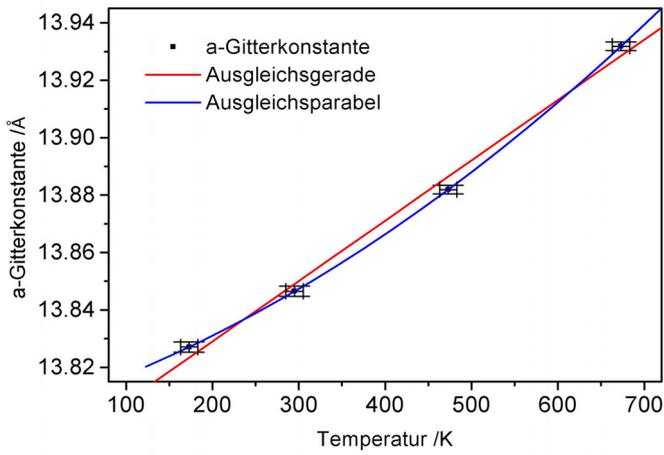


Abbildung 5.35: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter (Einkristalldaten) von  $K_2In_{12}Se_{19}$  im Bereich von 173 K bis 673 K. Der korrelative Zusammenhang der Messpunkte wurde jeweils linear (rote Gerade) und quadratisch (blaue Parabel) untersucht. Die Fehlerbalken der Gitterparameter entsprechen der dreifachen Standardabweichung; als Fehler der Absoluttemperatur wurden  $\pm 5$  K abgeschätzt.

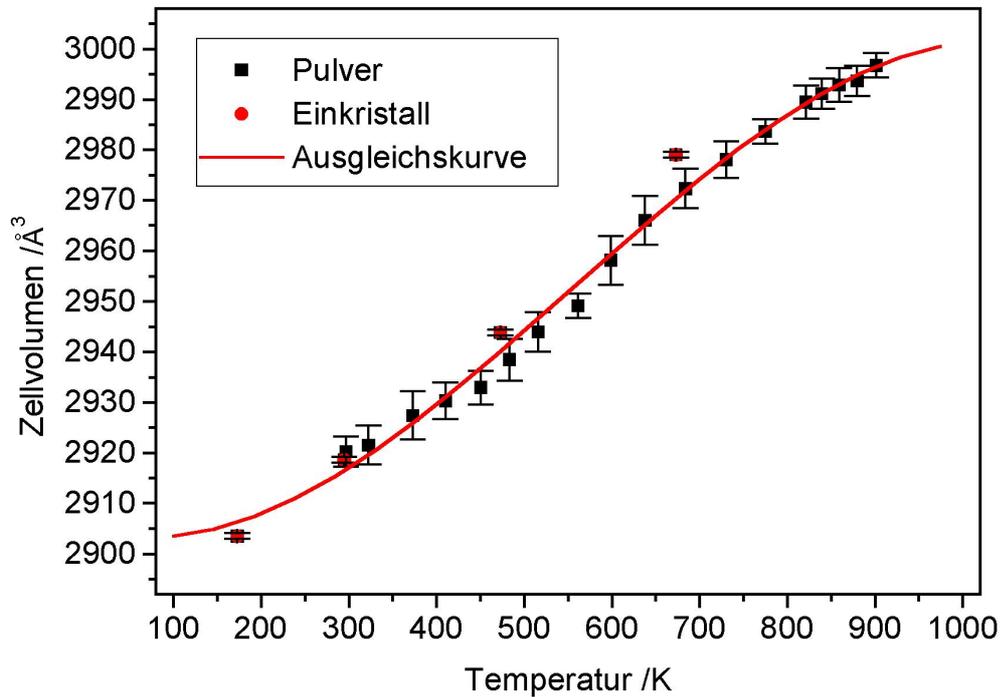


Abbildung 5.36: Temperaturabhängigkeit des Zellvolumens von  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Zellvolumina aus pulverröntgenographischen Untersuchungen (schwarze Quadrate<sup>23</sup>) sind gemeinsam mit den Daten aus Einkristallstrukturuntersuchungen (rote Kreise) aufgetragen. Die Fehlerbalken der Zellvolumina entsprechen der dreifachen Standardabweichung. Der Absolutfehler der Temperatur wurde mit ca.  $\pm 5$  K abgeschätzt. Die Änderung des Zellvolumens von  $K_2In_{12}Se_{19}$  folgt einer sigmoidalen Temperaturabhängigkeit.

#### *Temperaturabhängigkeit der In2 / In3 – Besetzungsfaktoren*

Die Besetzungsfaktoren der fehlgeordneten Indium-Lagen (In2 und In3) zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die in Abbildung 5.37 dargestellt ist. Bei 173 K sind beide Lagen im Rahmen der Standardabweichung zu 50% besetzt ( $sof(In2) = 0.498(2)$ ;  $sof(In3) = 0.500(2)$ ). Mit steigender Temperatur ändert sich dieses Verhältnis zu Gunsten der In3-Lage. Die Zu- bzw. Abnahme der Besetzungsfaktoren folgt mit steigender Temperatur, im Rahmen der dreifachen Standardabweichung, einer linearen Gesetzmäßigkeit

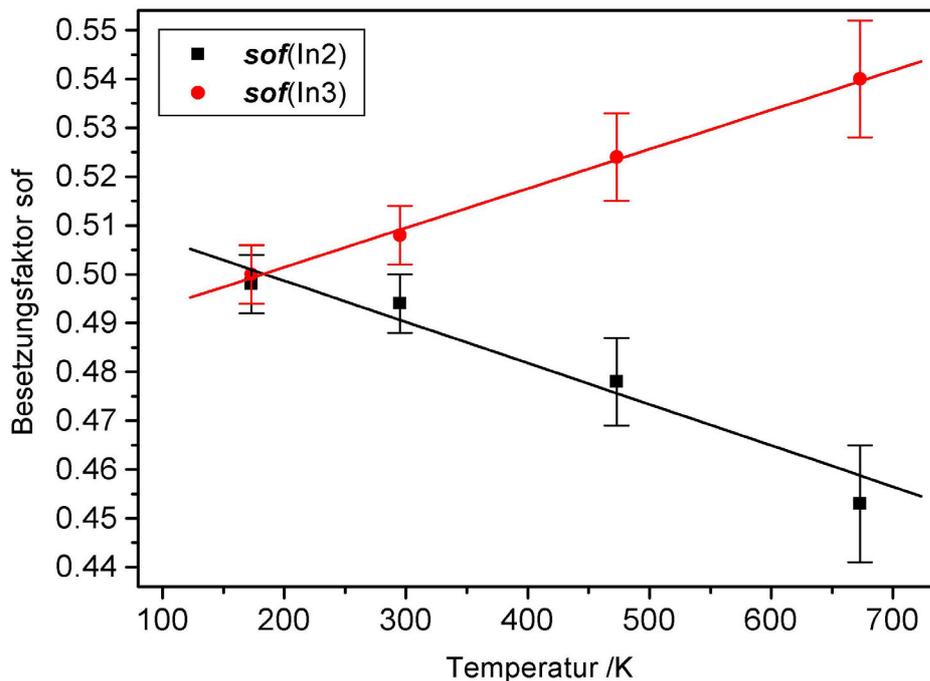


Abbildung 5.37: Temperaturabhängigkeit der Besetzungsfaktoren der fehlgeordneten Indium-Lagen In2 und In3. Mit steigender Temperatur ändert sich die bei 173 K beobachtete nahezu 50%ige Besetzung der beiden Lagen zu Gunsten der In3-Lage. Im Rahmen der dreifachen Standardabweichung kann der Verlauf der Zu- und Abnahme als linear beschrieben werden.

## 5.7 Zusammenfassung

*Diffuse Intensitäten.* Mit einem Flächendetektor-Diffraktometer wurden Röntgenbeugungsexperimente an der neuen Verbindung  $K_2In_{12}Se_{19}$  durchgeführt. Es wurde ein ausreichend großer Datensatz gesammelt und anschließend eine Indizierung durchgeführt. Unstimmigkeiten bezüglich der Zelldimensionen - es tritt zusätzlich eine entlang  $[001]$  bzw.  $[001]^*$  verdoppelte Zelle auf - erforderten eine genau Untersuchung der Reflexintensitäten im reziproken Raum. Es zeigte sich, dass die Zellverdoppelung ihre Ursache in *ringförmigen diffusen Intensitäten* hat, welche alternierend in Ebenen entlang  $[001]^*$  auftreten. Die einfache Zelle beschreibt hierbei ausschließlich Braggreflexe, die verdoppelte Zelle berücksichtigt die Zentren der diffusen Ringe. Die Zentren der diffusen Ringe gehorchen hierbei der integralen Auslöschungsbedingung der  $R$ -Zentrierung ( $-h + k + l = 3n$ , obverse) und treten nur für  $hkl$  mit  $l = 2n + 1$ <sup>24</sup> auf. Die Achse der diffusen Ringe ist parallel zu  $[001]^*$  orientiert.

<sup>24</sup> Die Indizierung bezieht sich auf die verdoppelte Elementarzelle mit  $c' = 2c$ .

*Gemittelte Struktur.* Eine Strukturlösung und Verfeinerung auf Basis der scharfen Braggreflexe führte zu einem ersten Strukturmodell (**Modell A**, RG:  $R\bar{3}$ ,  $a = 13.8501(5)$  Å,  $c = 17.5875(7)$  Å), das aufgrund der Vernachlässigung sämtlicher diffusen Intensitäten „nur“ eine gemittelte Struktur repräsentiert. Das Strukturmodell beschreibt auf den ersten Blick eine komplizierte Gesamtstruktur aus ecken-, kanten- und flächenverknüpften  $InSe_4$ -Tetraedern mit Kalium in „isolierten“ verzerrten Oktaedern (Metaprismen). Eine genauere Analyse der Kristallstruktur zeigt, dass die Anionenteilstruktur aus endohedralen Polyedern  $((Se1)@(Se3, Se4))_{Ikos.}@(Se2)_{Ikos./Kubokt.}$  aufgebaut ist.

Zwei der drei kristallographisch inäquivalenten Indiumatome ( $In_2$  und  $In_3$ ) besetzen *fehlgeordnet* die Zentren flächenverknüpfter  $Se_4$ -Tetraeder. Daraus resultieren für diese Indiumatome physikalisch nicht sinnvolle interatomare Abstände. Neben dieser Diskrepanz zeigt die Strukturverfeinerung keine kristallographischen Anomalien, wie ausgeprägte anisotrope thermische Schwingungsellipsoide oder Split-Positionen.

#### *Temperaturabhängige röntgenographische Untersuchungen*

Temperaturabhängige Einkristallstrukturuntersuchungen zeigen, dass die Intensität der diffusen Streuung mit steigender Temperatur abnimmt und schließlich oberhalb  $T = 400^\circ\text{C}$  vollständig verschwindet. Die sich in der partiellen Besetzung der Indium-Positionen ( $In_2/In_3$ ) äußernde Fehlordnung wird über den gesamten Messbereich beobachtet ( $-100^\circ\text{C}$  bis  $400^\circ\text{C}$ ). Bei der Tieftemperaturphase ( $-100^\circ\text{C}$ ) sind die fehlgeordneten Indiumpositionen gleichwertig zu 50% besetzt. Mit steigender Temperatur beobachtet man eine geringfügig bevorzugte Besetzung der  $In_3$ -Position ( $sof(In_3) : sof(In_2) = 0.540(4) : 0.453(4)$ , HT-Phase bei  $400^\circ\text{C}$ ). Aufgrund des zu kurzen interatomaren Abstandes ( $d_{In_2-In_3} = 1.16$  Å ( $-100^\circ\text{C}$ ) -  $1.03$  Å ( $400^\circ\text{C}$ )) ist eine gleichzeitige Besetzung benachbarter flächenverknüpfter  $Se_4$ -Tetraeder ausgeschlossen.

## 5.8 Strukturaufklärung – Teil III: Realstruktur und diffuse Streuung

### 5.8.1 Einleitung

Die in den vorhergehenden Kapiteln mit röntgenographischen Methoden ermittelte Kristallstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  beschreibt lediglich eine gemittelte Struktur. Die Mittelung über einen relativ großen Kristallbereich ist nicht zu vermeiden, da es sich um ein Interferenzphänomen handelt und die Auflösung durch die Wellenlänge und Kohärenzlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung vorgegeben ist.

Neben der gemittelten Struktur ist auch die Kenntnis der wahren Strukturverhältnisse, d.h. die Realstruktur, von besonderem Interesse, da hieraus eine mögliche Erklärung für die ungewöhnlichen diffusen Streuphänomene (diffuse Ringe) gewonnen werden könnte.

### 5.8.2 Realstruktur und diffuse Streuung

Das aus einer Röntgeneinkristallstrukturanalyse resultierende Strukturmodell beschreibt eine Idealstruktur, bei der sich die Gesetzmäßigkeit der Periodizität ungestört durch den gesamten Kristall fortsetzt, d.h. die Anordnung der Baueinheiten (Atome) ist *ideal dreidimensional periodisch*. Diese Strukturbeschreibung ist für den realen Kristall nur eine Näherung, da die strenge Ordnung der Kristallstruktur durch Kristallbaufehler gestört ist. Dem *Idealkristall* mit einer ungestörten *Idealstruktur* steht der *Realkristall* mit einer die verschiedenen Störungen enthaltenden *Realstruktur* gegenüber.

Die Kristallbaufehler bzw. Gitterbaufehler lassen sich nach geometrischen Aspekten einteilen: Bei den *nulldimensionalen oder punktförmigen Gitterfehlern* ist die Ausdehnung des Defektes nicht wesentlich größer als die Abmessungen der Atome bzw. Gitterkonstanten. Beispiele sind unbesetzte Gitterplätze, Leerstellen, Zwischengitteratome oder Substitutionsatome. Bei *eindimensionalen oder linienförmigen Defekten* geht die Abmessung des Fehlers in einer einzigen Richtung über die atomare Größenordnung hinaus (z.B. Versetzung). Zu den *zweidimensionalen oder flächenförmigen Defekten* mit einer flächenhaften Ausdehnung zählen die Korngrenzen, **Zwillingsgrenzen** und Stapelfehler sowie **Antiphasengrenzen**. Bei *dreidimensionalen Defekten* geht der Defektbereich in drei Richtungen über atomare Dimensionen hinaus und kann als neue Phase angesehen werden.

Die Störungen der idealen dreidimensionalen Periodizität der Atome innerhalb der Kristallstruktur können unter dem Begriff **Fehlordnung** zusammengefasst werden. Strukturelle Fehlordnung beschreibt den (partiellen) Verlust der *langreichweitigen Ordnung* (LRO: long range order) und/oder das Vorhandensein von *lokaler Ordnung* (SRO: short range order) in Kristallen.

Abweichungen von einer perfekten Ordnung können stark anisotrop sein. So weisen Faser- oder kanalartige Strukturen entlang einer Richtung langreichweitige (LRO), in den anderen Richtungen

nur kurzreichweitige Ordnung (SRO) auf. Es wird sich zeigen, dass dieser spezielle Fall für die hier untersuchte Verbindung von Bedeutung ist. Darüber hinaus sind alle Kombinationen von langreichweitiger und kurzreichweitiger Ordnung denkbar.

Der Verlust der perfekten Ordnung ist im Beugungsbild durch das Auftreten von **diffuser Streuung** zu erkennen.

Rückschlüsse auf die Topologie der geordneten Strukturfragmente (LRO und SRO) und die Dimensionalität der Fehlordnung können anhand der Form bzw. Dimension der beobachteten diffusen Streuung getroffen werden [92]: z.B. beobachtet man häufig bei Schichtstrukturen diffuse Streifen (Streaks) im reziproken Raum. Dieses **eindimensionale (1D, linienförmig) Streuphänomen** weist auf eine eindimensionale (1D) Fehlordnung zweidimensionaler (2D) in sich geordneter Schichten.

Ist die Ausdehnung der diffusen Streuung im reziproken Raum **zweidimensional (2D, Schichten)**, so kann auf eine zweidimensionale (2D) Fehlordnung eindimensional (1D) geordneter Ketten geschlossen werden.

Dieser letztere Fall entspricht den oben aufgeführten kanalartigen Strukturen: Im Sinne einer Wirt-Gast-Struktur ist ein kettenförmiges Strukturelement als Stab (Wirt) eingebettet in eine dreidimensionale Kanalstruktur (Gast). Die Stäbe sind in sich eindimensional (1D) geordnet und können als *pseudo*-1D Kristalle, bei denen Translationssymmetrie nur entlang einer Richtung auftritt (1D Ordnung), behandelt werden.

### 5.8.3 Harnstoffeinschlussverbindungen

In der Literatur sind bereits Verbindungen mit Wirt-Gast-Struktur bekannt, welche ähnliche Streuphänomene (diffuse Ringe) zeigen wie sie bei  $K_2In_{12}Se_{19}$  beobachtet werden. Eine wichtige Gruppe sind Harnstoffeinschlussverbindungen [93, 94, 95, 96], bei denen eine Separation der Struktur in ein nahezu hexagonales Gerüst („Wirt“) und eingeschobene Stäbe („Gast“) vorgenommen werden kann. Die hexagonale „Wirt“-Struktur wird hierbei aus, über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte, Harnstoffmolekülen aufgebaut und bildet eine offene, honigwabeförmige Netzstruktur mit Kanälen entlang der c-Richtung. Diese parallelen eindimensionalen Kanäle mit einem Durchmesser von ungefähr 5.5 - 6 Å können *n*-Alkane oder ähnliche langkettige Moleküle als „Gäste“ aufnehmen.

Eine Variante dieser Verbindungen, bei der *p*-Didecylbenzolmoleküle (Stäbe) als „Gäste“ in das Harnstoffnetzwerk („Wirt“) eingeschoben sind, ist von besonderem Interesse. Im Beugungsbild dieser Verbindung treten die gleichen diffusen Ringe in Ebenen senkrecht  $c^*$  auf, wie sie bei  $K_2In_{12}Se_{19}$  beobachtet werden.

Bei Harnstoffeinschlussverbindungen sind mehrere relative Positionen für die Stäbe innerhalb der

Kanäle möglich, so dass in gemittelten Strukturen eine Lagefehlordnung der Stäbe generiert wird. Im Falle von *p*-Didecylbenzol/Harnstoff werden drei Orientierungen der *p*-Didecylbenzol-Stäbe beobachtet. Die Form der diffusen Intensitäten ist abhängig von der Anordnung der verschiedenartig orientierten Stäbe innerhalb der Realstruktur und damit von den Wechselwirkungen der Stäbe untereinander. Mit einem einfachen Modell, das dem Bereich der Sol-Gel-Forschung entliehen wurde [97], kann das Auftreten der ringförmigen diffusen Streuung verstanden werden. In diesem Modell wird ein Gleichgewicht zwischen einer kurzreichweitigen Anziehungskraft und einer langreichweitigen Abstoßung der Stäbe angenommen. Die erstere bewirkt eine Aggregation die letztere eine Separation der Stäbe. Die Kombination der beiden Kräfte z.B. im Sinne eines Lenard-Jones-Potentials führt in der Realstruktur zu Domänen mit gleichen nächsten Nachbarn (Stäbe gleicher Orientierung). Damit ergeben sich innerhalb der hexagonalen Wirtstruktur eindimensional geordnete Bereiche der ansonsten fehlgeordneten „Gäste“ (partielle Ordnung). Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben können bei derartigen Verbindungen mit eindimensionaler (1D) Ordnung diffuse Streuphänomene in Ebenen (2D) auftreten. Die spezielle Form der diffusen Intensitäten (Ringe) ist hierbei abhängig von Größe<sup>25</sup> und Orientierung der Domänen.

#### 5.8.4 Das Stabmodell der gemittelten Struktur von $K_2In_{12}Se_{19}$

Die zweidimensionale Ausdehnung der diffusen Streuung im reziproken Raum von  $K_2In_{12}Se_{19}$  lässt nach [92] auf eine zweidimensionale Fehlordnung eindimensionaler in sich geordneter Baueinheiten schließen. Die in Kapitel 5.5.2 durchgeführte Analyse der gemittelten Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  bezüglich der Koordinationspolyeder der Kationen zeigte bereits einen Aufbau der Struktur aus gegeneinander verschobenen Säulen, welche aus den unterschiedlichen Koordinationspolyedern gebildet werden.

Bei einer erneuten Betrachtung der Kristallstruktur *im Sinne* der bei den Harnstoffeinschlussverbindungen auftretenden Wirt-Gast-Struktur, wobei ein 1D geordnetes Strukturfragment (Stab) in ein hexagonales Gerüst eingeschoben ist, kann aus den zunächst beobachteten Säulen der Koordinationspolyeder der Kationen eine topologische Analogie zur Struktur der Harnstoffeinschlussverbindungen herausgestellt werden:

Dieser Zusammenhang kann anschaulich unter Zuhilfenahme eines Kagoménetzes (Schläflisymbol:  $6^23^2$ ) verdeutlicht werden, das als Maske der Projektion der gemittelten Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  längs [001] überlagert wird. Hierdurch wird eine Separation der Gesamtstruktur in eine Gerüststruktur (*Wirt*) mit eingeschobenen Stäben (*Gast*) ersichtlich. Die Dreiecke des Kagoménetzes repräsentieren die vollständig geordneten Fragmente der Gerüststruktur und die

---

<sup>25</sup> Die mittlere Domänengröße im Falle *p*-Didecylbenzol/Harnstoff beträgt etwa 150 Å.

Sechsecke die fehlgeordneten Stäbe.

Die Separation der Kristallstruktur unter Zuhilfenahme des Kagoménetzes ist in Abbildung 5.38 dargestellt. Die Gerüststruktur wird ausschließlich aus In1 und Se4 aufgebaut. Alle weiteren Atomsorten (K, Se1, Se2, Se3, In2 und In3) sind am Aufbau der eingeschobenen Stäbe beteiligt. Die Stabachse entspricht einer dreizähligen Drehachse und verläuft entlang [001]. Die Projektion eines einzelnen Stabes (mit umgebenden Gerüstatomen) entlang [100] ist in Abbildung 5.39 dargestellt.

Die einzelnen Stäbe bestehen jeweils aus  $KSe_6$ -Metaprismen und Polyedern um das Atom Se1. Diese Polyeder werden ausschließlich von fehlgeordneten In-Atomen des Typs In2 und In3 ( $sof(In2/In3) \approx 0.5$ , (6+6)-Koordination, Tabelle 5.10) gebildet. Die (6+6)-Koordination kann in zwei endohedrale trigonale Antiprismen (jeweils (3+3)-Koordination) aufgeteilt werden (Abbildung 5.40). In der ersten Koordinationssphäre ist Se1 ausschließlich von In2 koordiniert, die zweite Koordinationssphäre beinhaltet nur In3-Atome ( $Se1@(In2)_{trig. Antipris.}@(In3)_{trig. Antipris.}$ ).

Tabelle 5.10: Se1-In-Abstände im endohedralen  $Se1@(In2)_{trig. Antipris.}@(In3)_{trig. Antipris.}$  – Polyeder der gemittelten Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Modell A).

Zentralatom	Ligand	Abstand /Å
Se1	– In2 (6×)	2.6539(7)
	– In3 (6×)	3.7408(7)

In Analogie zu den Harnstoffeinschlussverbindungen sollten die in die Wirtsstruktur eingeschobenen Stäbe (Gäste) bezüglich ihrer Atomlagen nicht fehlgeordnet, sondern in sich geordnet sein. Die bei  $K_2In_{12}Se_{19}$  beobachtete Fehlordnung von In2 und In3 müsste demnach das Resultat einer Mittelung *ungleichartiger geordneter Stäbe* sein.

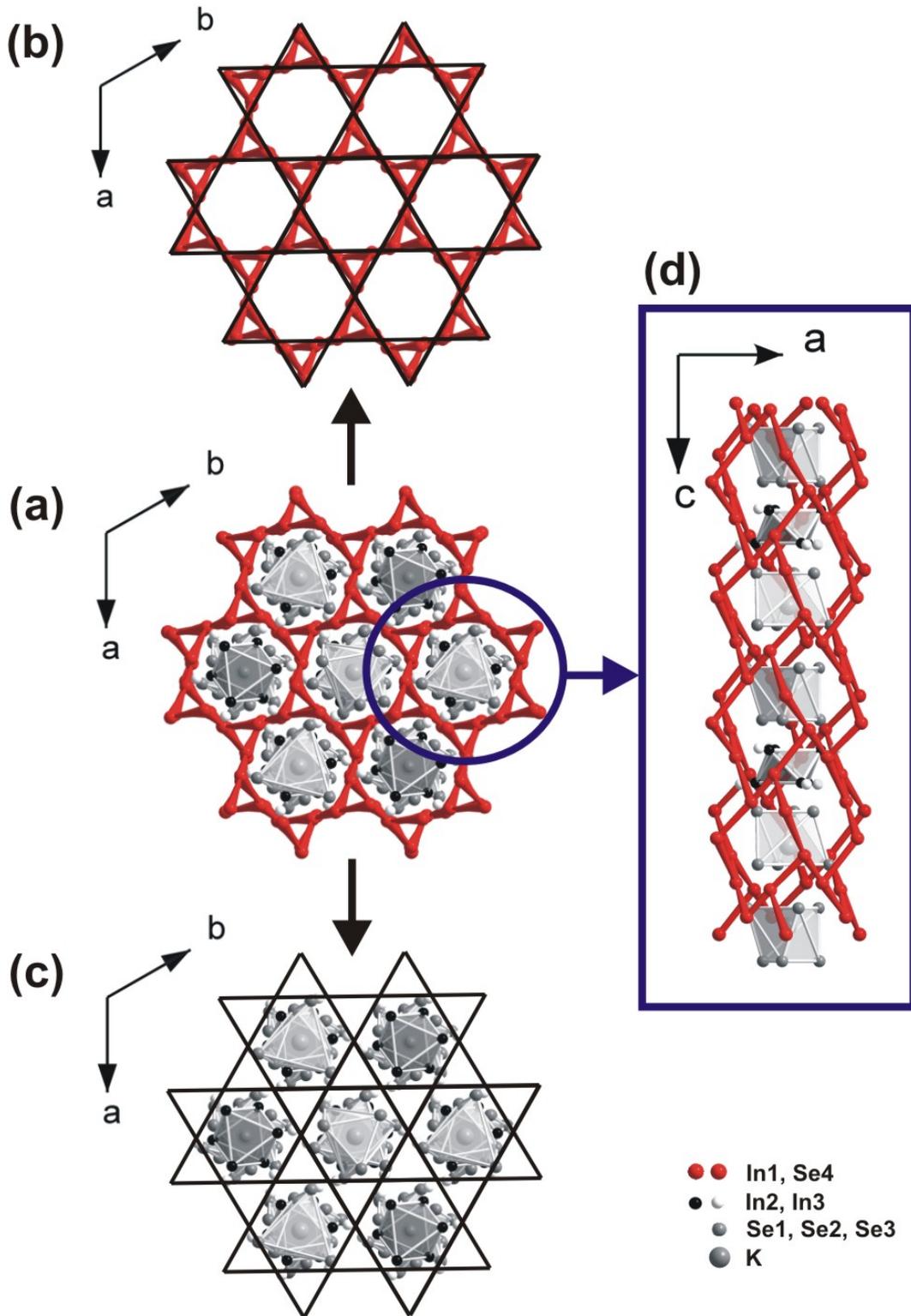


Abbildung 5.38: Separation der Kristallstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  ((a), Projektion entlang [001]) unter Zuhilfenahme eines Kagoménetzes (Schläflisymbol:  $6^23^2$ ) in eine Gerüststruktur (In1/Se4) als Wirt (b) mit eingeschobenen fehlgeordneten Stäben (In2/In3, Se1/Se2/Se3, K) als Gäste (c). Einzelner Kanal (rot) der Gerüststruktur mit eingeschobenem Stab (graue Polyeder) in der Projektion entlang [010] (d).

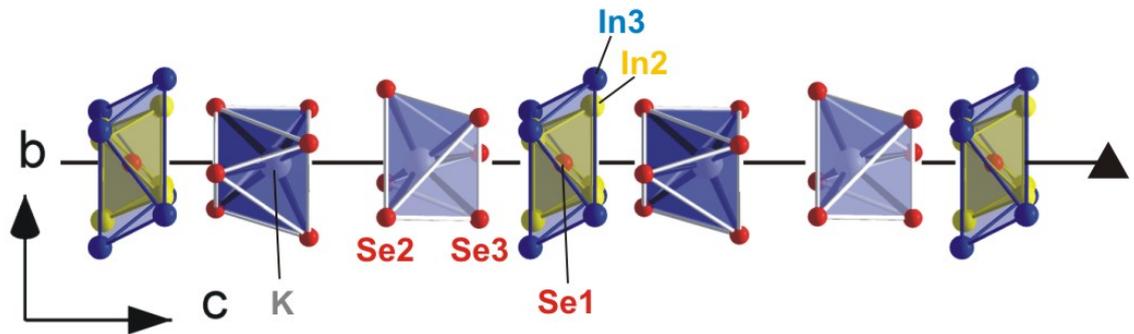


Abbildung 5.39: Projektion eines fehlgeordneten Stabes entlang [100]. Am Aufbau der Stäbe sind  $KSe_6$ -Metaprismen und endohedrale trigonale Antiprismen ( $Se1@(In2)_{trig. Antipris.}@(In3)_{trig. Antipris.}$ ) beteiligt. Die fehlgeordneten Indiumpositionen In2 und In3 sind nur zu ~50% besetzt.

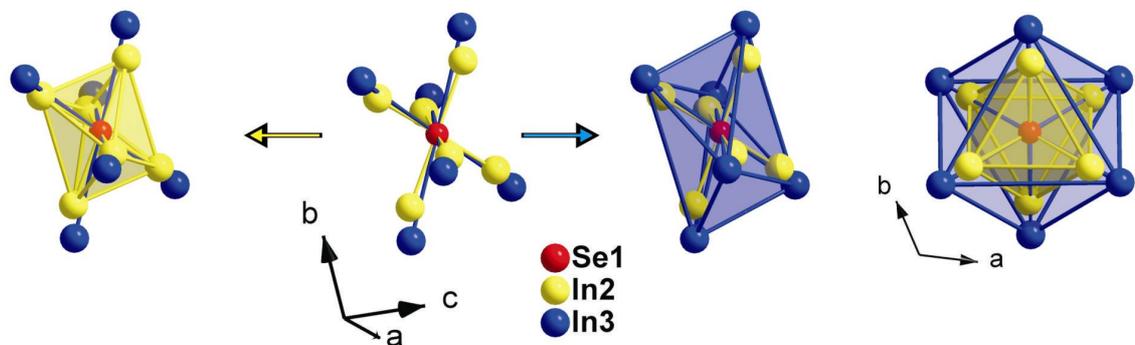


Abbildung 5.40: Koordinationspolyeder um Se1 in unterschiedlicher Darstellung. Das zentrale Se1-Atom ist endohedral trigonal antiprismatisch von In2 und In3 koordiniert, wobei die erste Koordinationssphäre ausschließlich aus In2-Atomen aufgebaut ist und die zweite Koordinationssphäre die In3-Atome enthält.

### 5.8.5 Denkbare Strukturen geordneter Stäbe in $K_2In_{12}Se_{19}$

Im vorhergehenden Kapitel wurde die Existenz verschiedenartiger, geordneter Stäbe innerhalb der Gerüststruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  postuliert. Dabei wurde die beobachtete Fehlordnung der Atomlagen In2 und In3 und der physikalisch nicht sinnvolle interatomare Abstand zwischen diesen Positionen als Resultat einer Mittelung geordneter Stäbe gewertet. Für die weitere Analyse der Realstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  ist die Kenntnis der Struktur dieser geordneten Stäbe von entscheidender Bedeutung.

Erste Hinweise auf die Strukturen möglicher geordneter Modelle können bereits aus den Ergebnissen der in Kapitel 5.4.6 vorgestellten modifizierten Verfeinerung der Einkristallstrukturdaten von  $K_2In_{12}Se_{19}$  gewonnen werden. Neben der Strukturklärung auf Basis der scharfen Braggreflexe unter Vernachlässigung sämtlicher diffusen Intensitäten, aus deren Strukturverfeinerung die gemittelte Struktur resultierte, wurde zusätzlich eine Strukturklärung und

Verfeinerung vorgenommen, bei der die diffusen Intensitäten als scharfe Überstrukturreflexe berücksichtigt wurden. Als Positionen der Überstrukturreflexe wurden die Zentren der jeweiligen diffusen Ringe angenommen. Wie bereits beschrieben führt dies zu einer Verdopplung der  $c$ -Gitterkonstante ( $c' = 2c$ ) und, bis auf die spezielle Se1-Lage, zu einer Aufspaltung sämtlicher Atomlagen (Tabelle 5.11). Von besonderem Interesse sind bei der Auffindung möglicher geordneter Strukturvarianten die nur etwa zu 50% besetzten Atomlagen In2 und In3 der gemittelten Struktur (Modell A).

Im Strukturmodell A' der modifizierten Verfeinerung spalten die Atomlagen In2 und In3 der gemittelten Struktur auf in In2a und In2b sowie In3a und In3b. Bei einer geordneten Strukturvariante sollte eine Ausordnung auf zwei der vier Atomlagen erfolgen (Abbildung 5.41). Aus der Verfeinerung ergeben sich Besetzungsfaktoren von 75% für In2b und In3a und 25% für In2a und In3b.

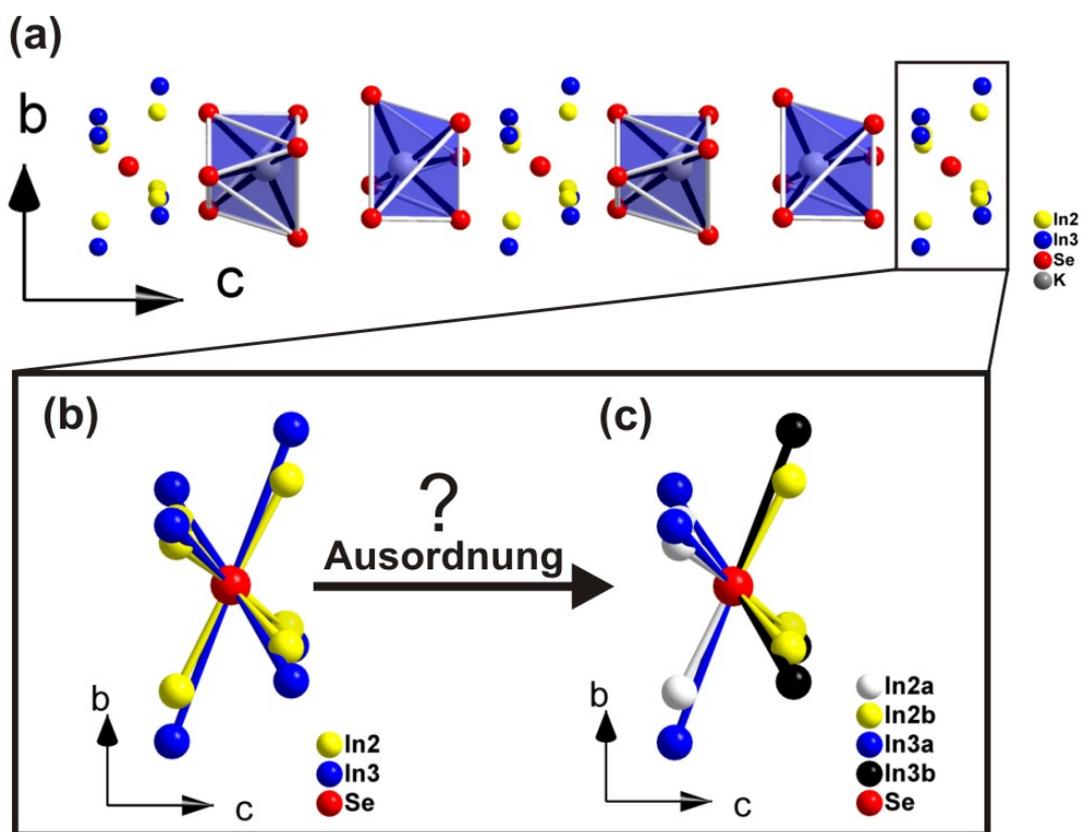


Abbildung 5.41: Projektion eines fehlgeordneten Stabes der gemittelten Struktur (Modell A) von  $K_2In_{12}Se_{19}$  entlang  $[100]$  (a). Se1-In-Koordinationssphäre in Modell A (b) und Modell A' (c).

Die charakteristische Besetzung der Indiumlagen lässt eine Aufteilung in die Paare In2b/In3a und In2a/In3b zu, wobei jedes dieser Paare einer Ausordnungsvariante entsprechen soll. Daraus resultieren zwei geordnete Strukturmodelle (Modell B und C) die in Tabelle 5.11 zusammengestellt sind. In Abbildung 5.42a/b sind die entsprechenden geordneten Stäbe in Polyederdarstellung abgebildet. Der direkte Vergleich mit dem fehlgeordneten Stab der gemittelten Struktur zeigt deutlich, dass die Superposition der beiden geordneten Varianten Modell A/A' ergibt.

Tabelle 5.11: Vergleich der Besetzungsfaktoren von Modell A und A' sowie mögliche Ausordnungsvarianten (Modell B und C) von  $K_2In_{12}Se_{19}$ .

Modell A (gemittelt)		Modell A' ( $c' = 2c$ )		Modell B (geordnet)		Modell C (geordnet)	
Atom	sof	Atom	sof	Atom	sof	Atom	sof
In1	1	{ In1a In1b	{ 1 1	In1a In1b	{ 1 1	In1a In1b	{ 1 1
In2	0.493(2)	{ In2a In2b	{ 0.228(5) 0.746(8)←	In2b	1	In2a	1
In3	0.507(2)	{ In3a In3b	{ 0.757(8)← 0.242(5)	In3a	1	In3b	1
Se1	1	Se1	1	Se1	1	Se1	1
Se2	1	{ Se2a Se2b	{ 1 1	Se2a Se2b	{ 1 1	Se2a Se2b	{ 1 1
Se3	1	{ Se3a Se3b	{ 1 1	Se3a Se3b	{ 1 1	Se3a Se3b	{ 1 1
Se4	1	{ Se4a Se4b	{ 1 1	Se4a Se4b	{ 1 1	Se4a Se4b	{ 1 1
K1	1	{ K1a K1b	{ 1 1	K1a K1b	{ 1 1	K1a K1b	{ 1 1

Die Überlagerung der  $KSe_6$ -Metaprismen der beiden geordneten Strukturmodelle ist auf Grund ihrer identischen Struktur und Orientierung in der Superpositionsstruktur nicht erkennbar. Im Gegensatz dazu führt die Überlagerung der identischen  $Se_1In_6$ -Polyeder (Abbildung 5.42) auf Grund ihrer unterschiedlichen Orientierung zu den oben beschriebenen Diskrepanzen in der Kristallstruktur (fehlgeordnete In-Atome, kurze interatomare Abstände).

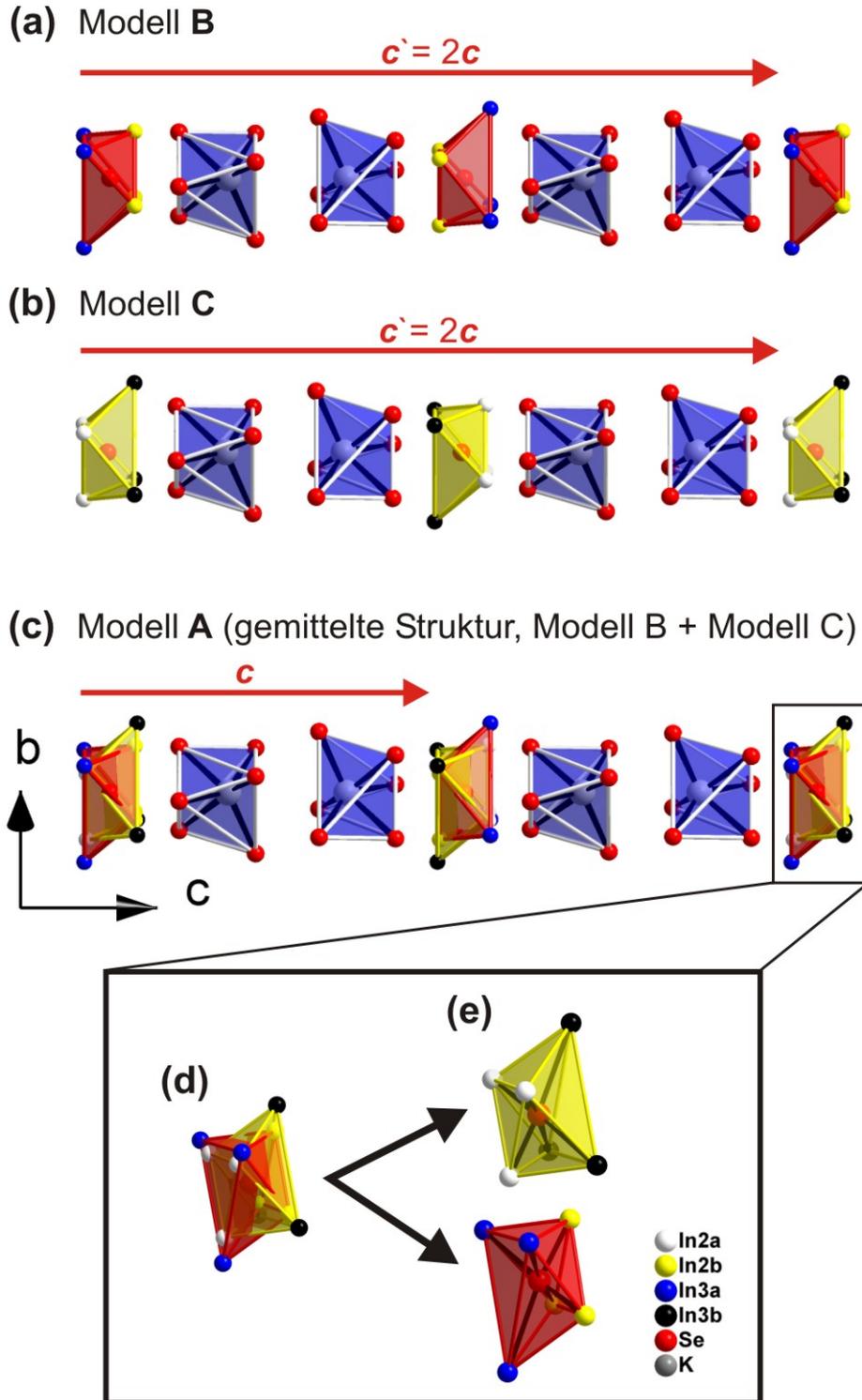


Abbildung 5.42: Projektionen möglicher geordneter Stäbe in  $K_2In_{12}Se_{19}$  entlang [100] (Modell B und Modell C). (a/b). Superposition geordneter Stäbe (Modell B + Modell C  $\rightarrow$  Modell A/A') (c).  $Se1In_{(6+6)}$ -Umgebung der fehlgeordneten Struktur (Modell A) (d).  $Se1In_6$ -Umgebungen der Ausordnungsvarianten (e).

Neben diesen ersten Erkenntnissen aus den modifizierten röntgenographischen Untersuchungen waren systematische Analysen auf Grundlage der gemittelten Struktur (Modell A) zur Verifikation der bisherigen Ergebnisse und zum Auffinden möglicher weiterer geordneter Strukturmodelle notwendig.

Diese systematischen Untersuchungen stützten sich auf strukturell sinnvolle Randbedingungen die zur Auswahl neuer und zur Kontrolle der bereits vorgeschlagenen geordneten Strukturvarianten dienten. Folgende Randbedingungen wurden festgelegt (Abbildung 5.43):

1. Die Zusammensetzung der geordneten Kristalle ist  $K_2In_{12}Se_{19}$ .
2. Größere Elementarzellen als  $c' = 2c$  ( $c$ : gemittelte Struktur (Modell A)) sind ausgeschlossen.
3. Von insgesamt 24 Positionen In2 und In3 ( $sof(In2/In3) = 0.5$ ) der verdoppelten gemittelten Struktur (Modell A) sind in den geordneten Strukturen 12 Positionen *vollständig* besetzt; alle weiteren In2/In3 - Positionen (12) sind unbesetzt.
4. Die geordneten Modelle müssen strukturell sinnvoll sein. Diese Bedingung beinhaltet sinnvolle interatomare Abstände der In-Atome auf den Positionen In2 und In3 und sinnvolle Koordination aller Atome.
5. In der Superposition müssen die geordneten Strukturen Modell A ( $sof(In2/In3) = 0.5$ ) ergeben.
6. Strukturen mit  $d_{In-In} < 3.39 \text{ \AA}$  sind ausgeschlossen.

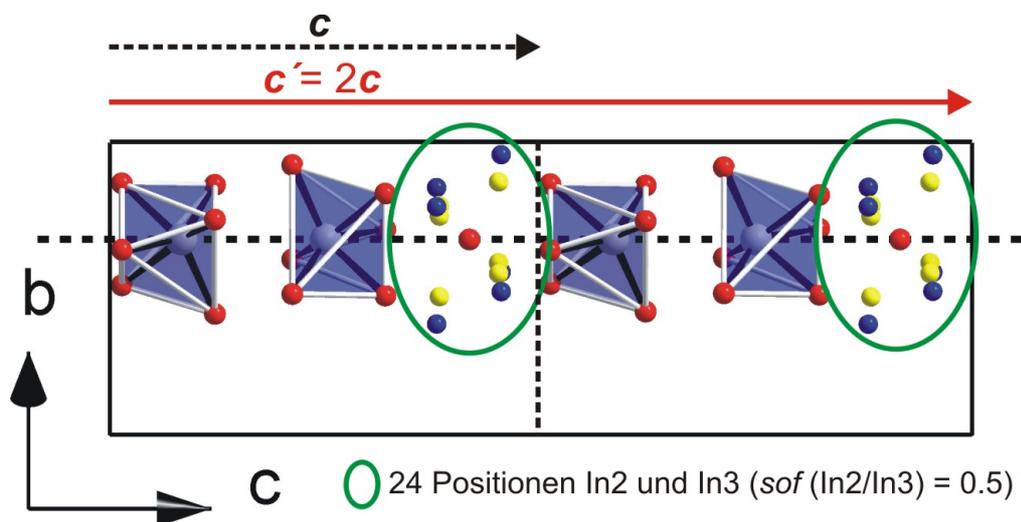
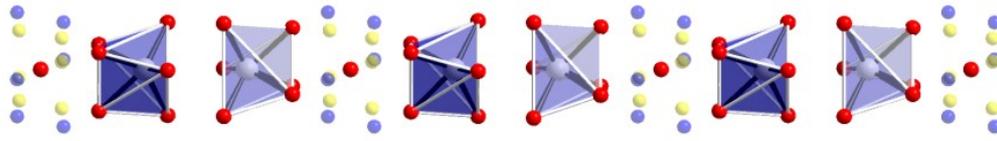
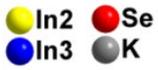


Abbildung 5.43: Strukturausschnitt von  $K_2In_{12}Se_{19}$  als Hilfe zur Ableitung von Randbedingungen zur Auswahl geordneter Strukturmodelle.

(a) Modell A (gemittelte Struktur,  $sof(In2/In3) = 0.5$ )

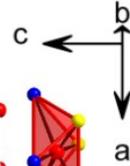
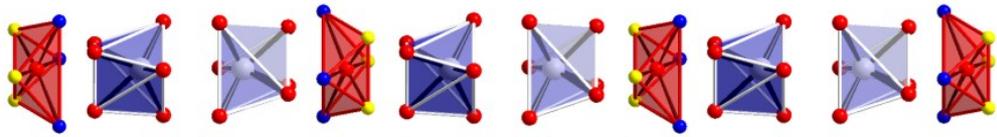


$c$  →



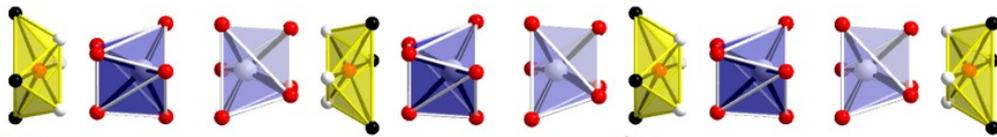
↓ sinnvolle  
Ordnungsvarianten

(b) Modell B ( $sof(In2b/In3a) = 1$ )



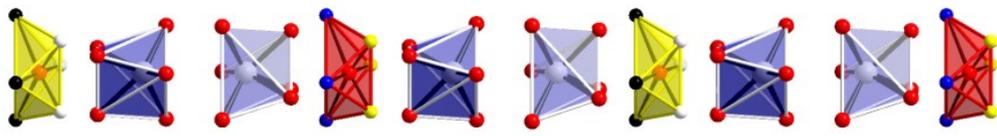
$2c$  →

(c) Modell C ( $sof(In2a/In3b) = 1$ )



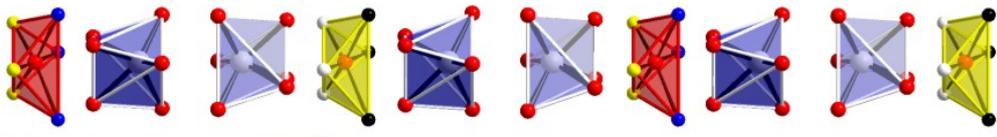
$2c$  →

(d) Modell D ( $sof(In2a/In3b) = 1$ ;  $sof(In2b/In3a) = 1$ )



$c$  →

(e) Modell E ( $sof(In2b/In3a) = 1$ ;  $sof(In2a/In3b) = 1$ )



$c$  →



Abbildung 5.44: Sinnvolle Ordnungsvarianten (b-e) der gemittelten Struktur (a) von  $K_2In_{12}Se_{19}$ .

Werden diese Randbedingungen bei der Auffindung geeigneter Strukturmodelle berücksichtigt ergeben sich die in Abbildung 5.44 dargestellten Ordnungsvarianten<sup>26</sup>. Zusätzlich zu den beschriebenen Modellen B und C mit  $c' = 2c$  sind zwei weitere geordnete Strukturmodelle denkbar (Modell D und E) bei denen im Gegensatz zu dem zuerst genannten Paar allerdings keine Verdopplung der Gitterkonstante auftritt.

Welche dieser vier Ausordnungsvarianten tatsächlich beim Aufbau der Realstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  beteiligt sind, kann alleine mit den Ergebnissen und Folgerungen aus der gemittelten Röntgenstruktur nicht geklärt werden. Hierzu sind andere Methoden notwendig, die einen direkten Einblick in die Realstruktur gestatten. Die Methode der Wahl für die hier untersuchten Festkörper ist die hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM).

## 5.8.6 Experimenteller Nachweis geordneter Fragmente

### 5.8.6.1 Einleitung

Ein experimenteller Nachweis der im vorhergehenden Kapitel postulierten in sich *geordneten* Fragmente (Stäbe) kann alleine mit röntgenographischen Methoden, aufgrund der Mittelung über größere Kristallbereiche nicht erbracht werden. Auf die Notwendigkeit einer hochauflösenden Untersuchungsmethode, mit deren Hilfe eine Analogie zu den Harnstoffeinschlussverbindungen (geordnete Stäbe) gefunden werden sollte, wurde bereits hingewiesen. Hierzu bietet sich die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an, die eine Reihe experimenteller Methoden, wie z.B. die Möglichkeit der Aufnahme hochaufgelöster Abbildungen (HRTEM, Punktauflösung kleiner 2 Å) sowie Feinbereichsbeugung (SAED), zur Charakterisierung nicht idealer Realkristalle beinhaltet. Die transmissionselektronen-mikroskopischen Untersuchungen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in der Abteilung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. A. Simon durch Herrn Dr. L. Kienle durchgeführt [98, 99].

---

<sup>26</sup> Da die Fehlordnung der Atomlagen In<sub>2</sub> und In<sub>3</sub> der gemittelten Struktur ausschließlich Teil der in die „Wirtstruktur“ eingeschoben Stäbe ist, genügt zur Beschreibung der unterschiedlichen Ordnungsvarianten die Darstellung des jeweiligen Stabes.

### 5.8.6.2 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen – Teil I: Feinbereichsbeugung (SAED) an $K_2In_{12}Se_{19}$

Mit der Methode der Feinbereichsbeugung ist eine Untersuchung kleinster Kristallbereiche möglich. Beugungsbilder von kreisförmigen Bereichen der Kristallite mit einem Durchmesser von z.B. 100 bzw. 250 nm können je nach Durchmesser der Feinbereichsblende erstellt werden.

Zunächst wurden verschiedene Kristallbereiche mittels Verkippungsexperimenten Feinbereichsbeugungsdiagramme aufgenommen. Ausgewählte Beugungsdiagramme, welche die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen repräsentieren, sind in Abbildung 5.45 dargestellt.

Alle Beugungsdiagramme enthalten scharfe Braggreflexe die auf Basis der fehlgeordneten gemittelten Struktur<sup>27</sup> indiziert werden können. Erwartungsgemäß werden, entsprechend den röntgenographischen Untersuchungen, diffuse Streuphänomene beobachtet, die in den hier experimentell zugänglichen Zonenachsenorientierungen ausschließlich in Form zweier nahe beieinander liegender Intensitätsdoppel abgebildet werden. Eine direkte Abbildung der Ringe ist mit Elektronenbeugung mit parallelem Strahl nicht möglich, da die diffusen Intensitäten in höheren Lauebenen von [001] lokalisiert sind. Wie bereits bei den röntgenographischen Untersuchungen ausgeführt bilden die diffusen Ringe ein periodisches Untergitter. Sie treten nur für  $hkl$  mit  $l = 2n+1$  auf und gehorchen der integralen Auslöschungsbedingung eines  $R$ -Gitters ( $-h + k + l = 3n$ ). Die im Beugungsbild beobachteten diffusen Intensitäten sind ein hinreichender Beweis für eine noch näher zu beschreibende Fehlordnung im Kristallgitter von  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Mit der postulierten Analogie zu den Harnstoffeinschlussverbindungen und den Ausführungen im vorhergehenden Kapitel sollten darüber hinaus auch *geordnete Fragmente* mit der hier gewählten Methode nachweisbar sein.

---

<sup>27</sup> trigonal,  $a = 13.8501(5)$  Å,  $c = 17.5875(7)$  Å,  $Z = 3$  (Model A)

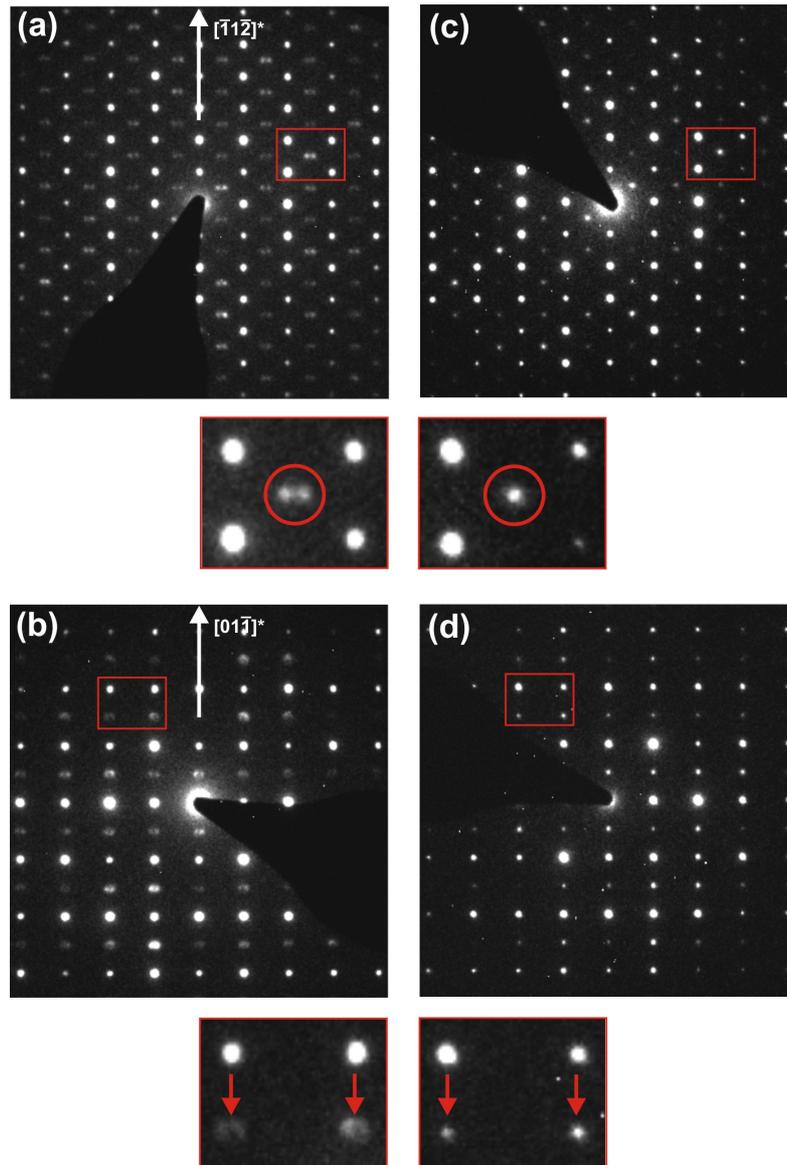


Abbildung 5.45: Feinbereichsbeugungsdiagramme von  $K_2In_{12}Se_{19}$  für die Zonenachsenorientierungen  $[\bar{1}11]$  (a, c) und  $[012]$  (b, d). Dem Beugungsdiagramm eines fehlgeordneten Kristallbereichs (a, b) mit diffuser Streuung ist jeweils das Beugungsdiagramm gleicher Zonenachsenorientierung eines geordneten Kristallbereichs mit scharfen Braggreflexen gegenübergestellt (c, d). Zur Verdeutlichung des Übergangs von diffuser Streuung der fehlgeordneten Struktur zu den scharfen Braggreflexen der geordneten Struktur sind vergleichbare Reflexpositionen (roter Rahmen) vergrößert dargestellt [99].

Tatsächlich konnten bei weiteren eingehenderen Untersuchungen auch **kleinste Domänen mit geordneter Struktur** nachgewiesen werden, bei denen anstelle der diffusen Ringe *scharfe* Braggreflexe für  $hkl$  mit  $-h + k + l = 3n$  und  $l = 2n + 1$  auftreten ( $c' = 2c$ )<sup>28</sup>.

<sup>28</sup> Die Indizierung bezieht sich auf die verdoppelte Elementarzelle.  $c$ : gemittelte Struktur;  $c'$ : geordnete Variante.

In Abbildung 5.45 sind den Beugungsdiagrammen fehlgeordneter Kristallbereiche mit diffuser Streuung, die entsprechenden jeweiligen Beugungsdiagramme geordneter Kristallbereiche (gleiche Zonenachsenorientierung) mit scharfen Braggreflexen anstelle diffuser Intensitäten gegenübergestellt.

### 5.8.6.3 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen – Teil II:

#### Hochaufgelöste Abbildungen (HRTEM) von $K_2In_{12}Se_{19}$

Eine weitere Möglichkeit zum Nachweis der Existenz geordneter Einheiten bieten hochaufgelöste elektronenmikroskopische Abbildungen (HRTEM). Unregelmäßige Kontraste kleinster Kristallbereiche dieser Aufnahmen bestätigen das Vorhandensein geordneter Fragmente.

Die Abbildung 5.46/① zeigt eine hochaufgelöste Aufnahme (HRTEM) eines Kristallbereichs von  $K_2In_{12}Se_{19}$  für die Zonenachsenorientierung  $[\bar{1}11]$ . Deutlich lassen sich Bereiche mit periodisch angeordneten dunkleren Kontrasten (durch rote Pfeile gekennzeichnet) neben solchen ohne diese Kontrastvariationen erkennen. Es kann somit bezüglich der Kontrastverteilung zwischen zwei Typen (Typ **A** und Typ **B**, Tabelle 5.12) unterschieden werden:

Tabelle 5.12: Typen hochaufgelöster Abbildungen (HRTEM) von  $K_2In_{12}Se_{19}$ .

	Typ <b>A</b>	Typ <b>B</b>
<i>Hochaufgelöste Abbildungen (HRTEM)</i>	kleinste Bereiche <i>mit</i> periodischen Kontrastvariationen (dunklere Kontraste) Antiphasendomänen ( $t = \frac{1}{2} c$ )	kleinste Bereiche <i>ohne</i> periodische Kontrastvariationen
<i>Fouriertransformierte (FFT)</i>	Überstrukturreflexe $hkl$ mit $-h + k + l = 3n$ und $l = 2n + 1$ (mit $c' = 2c$ ) geordnete Domänen	keine Überstrukturreflexe, keine diffusen Intensitäten

Bereiche hochaufgelöster Abbildungen vom Typ **A** (Abbildung 5.46/①) zeigen die oben beschriebenen Kontrastvariationen. In den Fouriertransformierten dieser Bereiche treten Überstrukturreflexe  $hkl$  mit  $-h + k + l = 3n$  und  $l = 2n + 1$  (mit  $c' = 2c$ ) auf (Abbildung 5.46/②), deren Intensitäten in Abhängigkeit vom durchstrahlten Kristallbereich stark variieren. Da in den mittels Fouriertransformation berechneten Beugungsdiagrammen Überstrukturreflexe beobachtet werden, muss es sich bei den Bereichen vom Typ **A** um geordnete Domänen handeln. Ein Vergleich von Hochauflösungsbildern benachbarter Domänen vom Typ **A** (**A**<sub>1</sub> und **A**<sub>2</sub> in Abbildung 5.47) zeigt, dass diese relativ zueinander verschoben sind. Die geordneten Domänen sind damit **Antiphasendomänen**. Weitere Analysen zahlreicher hochaufgelöster Abbildungen unterschiedlicher Zonenachsenorientierungen belegen, dass die Antiphasendomänen um den Vektor  $t = \frac{1}{2} c$  verschoben sind (s. i-FFT, Abbildung 5.48).

Der als Typ **B** (Abbildung 5.46/①) bezeichnete Bereich der hochaufgelösten Abbildung zeigt keine der oben diskutierten Kontrastvariationen (dunkle Kontraste). In den berechneten Beugungsdiagrammen (FFT, Abbildung 5.46/③) werden weder Überstruktureflexe noch diffuse Intensitäten beobachtet. In Beugungsdiagrammen, die auf der Grundlage von Modell A simuliert wurden finden sich ebenfalls keine derartigen Intensitäten. Das fehlgeordnete Modell A repräsentiert eine Mittelung von bislang noch nicht näher charakterisierten geordneten Strukturen. Damit ist es naheliegend, dass es sich auch bei dem Bereich vom Typ **B** um das Artefakt einer Mittelung von relativ zueinander verschobenen Antiphasendomänen in der gegebenen Projektion handelt.

Ergänzend findet sich somit eine Erklärung für die Intensitätsschwankungen der Überstruktureflexe von Typ **A**. Die Intensitäten sind abhängig vom Anteil von Typ **B** im durchstrahlten Kristallbereich.

Die Fouriertransformierte eines größeren Bildausschnittes, der Bereiche vom Typ **A** und Typ **B** enthält, ist in Abbildung 5.46/④ dargestellt. Stets enthalten Beugungsbilder von Mischbereichen der beiden Typen *diffuse Intensitäten* um die Positionen  $hkl$  mit  $-h + k + l = 3n$  und  $l = 2n + 1$  (mit  $c' = 2c$ ). In der hier gewählten Projektion treten diffuse Intensitäten in Form der bereits an anderer Stelle diskutierten Reflexdoppel auf.

Zur Verifikation der bereits anhand der hochaufgelösten Aufnahme (Abbildung 5.47) ermittelten relativen Verschiebung der Antiphasendomänen von  $t = \frac{1}{2} c'$  wurde eine selektive Fouriertransformation durchgeführt. Hierzu wurden die diffusen Intensitäten eines Beugungsbildes, das aus der Fouriertransformation einer hochaufgelösten Abbildung mit Bereichen vom Typ **A** und Typ **B** resultiert, mittels Fourierfilterung selektiert, von den scharfen Braggreflexen separiert und anschließend invers fouriertransformiert. Daraus ergibt sich eine Abbildung (s. Abbildung 5.48) mit deutlich verstärktem Kontrast innerhalb der geordneten Antiphasendomänen, bei der die relative Orientierung der Antiphasendomänen deutlicher als in der ungefilterten Originalabbildung zu erkennen ist.

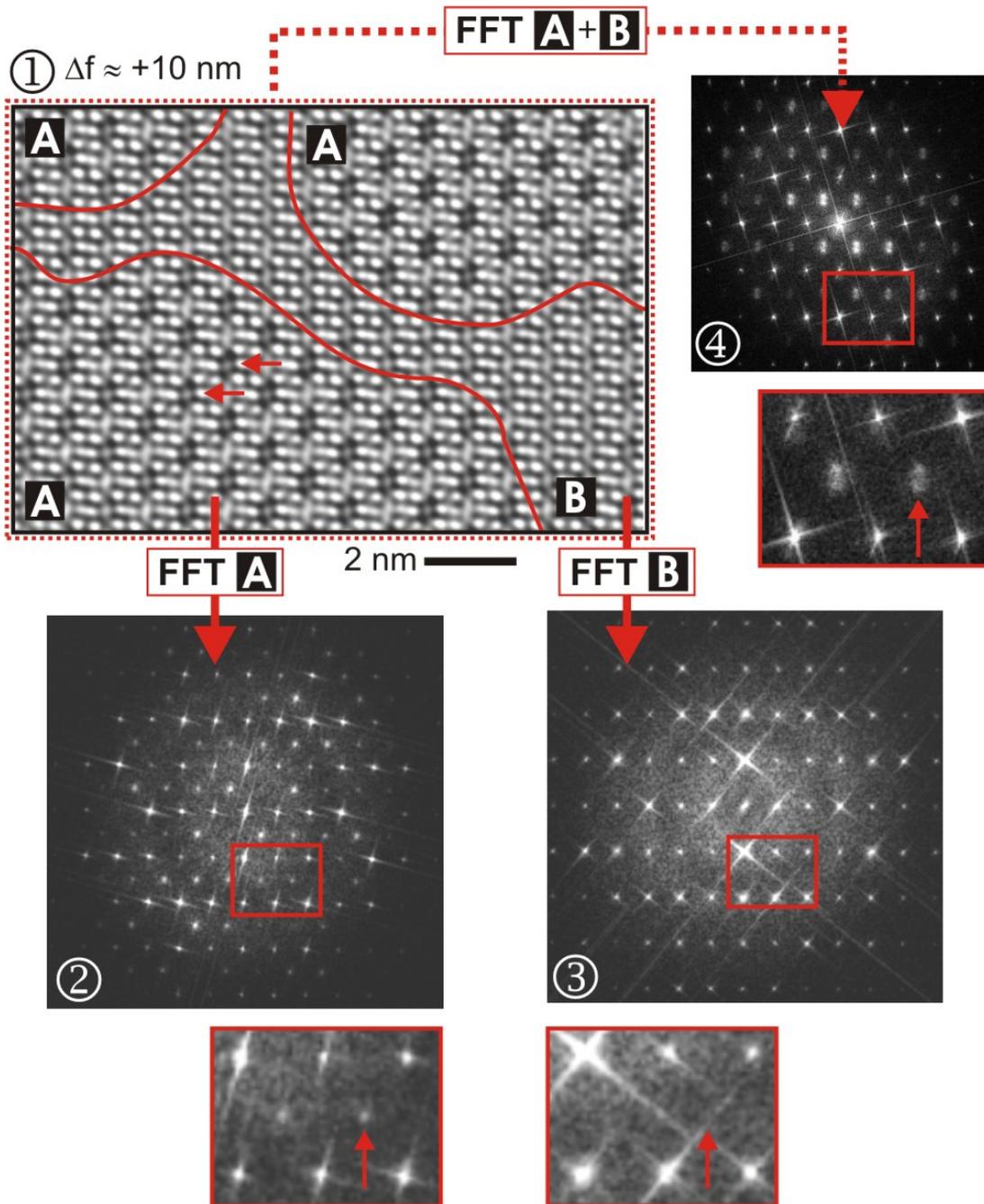


Abbildung 5.46: ① HRTEM von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (ZAO:  $[\bar{1}11]$ ,  $\Delta f \approx +10 \text{ nm}$ ) mit unregelmäßigem Kontrast. Es treten Bereiche mit (Typ **A**, Antiphasendomänen) und ohne (Typ **B**, superpositionierter Bereich) periodische Kontrastvariationen (rote Pfeile) auf. ② In der Fouriertransformierten von Bereichen des Typ **A** treten Überstrukturreflexe für  $hkl$  mit  $-h + k + l = 3n$  und  $l = 2n + 1$  (mit  $c' = 2c$ ) auf. ③ Die Fouriertransformierte von Bereichen des Typ **B** zeigt keine Überstrukturreflexe. ④ In Fouriertransformierten größerer Bereiche hochaufgelöster Abbildungen, die Typ **A** und Typ **B** enthalten, werden stets diffuse Intensitäten (hier als Reflexdoppel) beobachtet. Der durch rote Rahmen gekennzeichnete Bereich ist jeweils unterhalb der Fouriertransformierten vergrößert dargestellt [99].

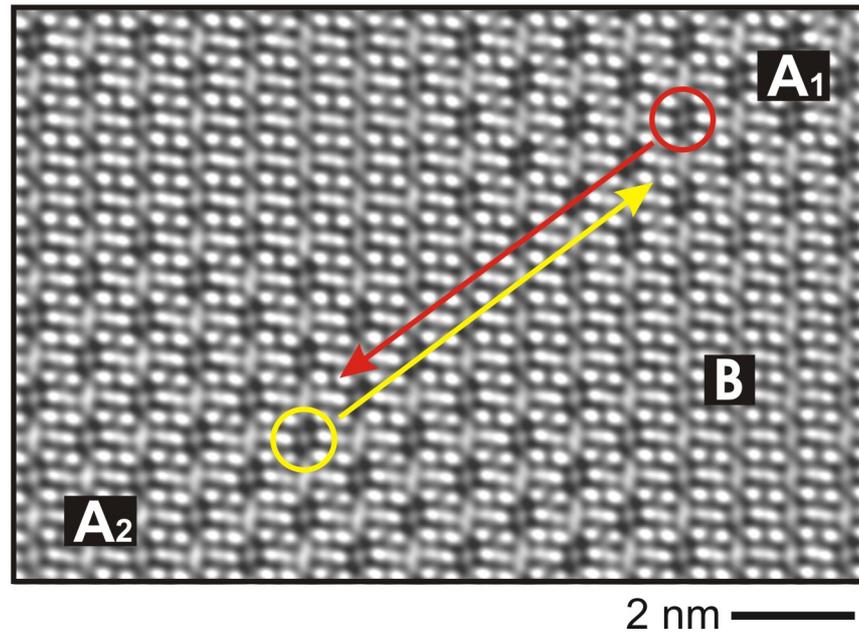


Abbildung 5.47: HRTEM von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (ZAO:  $[\bar{1}11]$ ,  $\Delta f \approx +10$  nm) mit Antiphasendomänen **A<sub>1</sub>** und **A<sub>2</sub>** (Typ **A**) und superpositioniertem Bereich **B** (Typ **B**). Die Pfeile zeigen die relative Verschiebung der Antiphasendomänen [99].

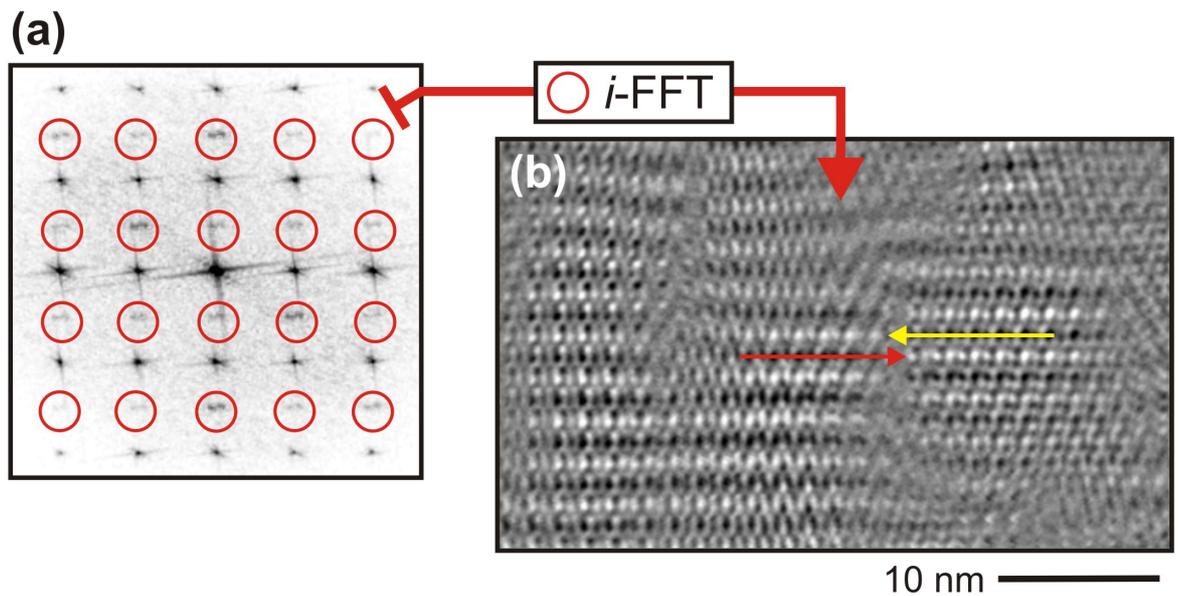


Abbildung 5.48: Visualisierung von Antiphasendomänen bei  $K_2In_{12}Se_{19}$  mittels inverser Fouriertransformation. In der Fouriertransformierten ((a),  $[210]$ ) sind diejenigen Signale markiert (rote Kreise), welche für die inverse Fouriertransformation (b) selektiert wurden. Die Pfeile in Abbildung (b) verdeutlichen die relative Verschiebung der Antiphasendomänen längs der Vertikalen ( $[001]$ ) [99].

5.8.7 Dreidimensional (3D) geordnete Strukturmodelle

In Kapitel 5.8.5 wurden vier denkbare dreidimensionale Strukturmodelle für  $K_2In_{12}Se_{19}$  vorgestellt. Welche dieser Modelle tatsächlich Bestandteil der Realstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  sind konnte allein mittels röntgenographischer Untersuchungen nicht geklärt werden. Eine Antwort auf diese Frage soll im Folgenden durch Kombination röntgenographischer und transmissionselektronenmikroskopischer Ergebnisse gefunden werden.

5.8.7.1 Gruppe-Untergruppe Beziehung

Eine Analyse der Symmetrie der postulierten geordneten Strukturen führt zu den Raumgruppen  $R\bar{3}$  für B und C, bzw.  $R3$  für D und E. Damit können die vier Strukturvarianten zu jeweils zwei Paaren zusammengefasst werden. Eine Analyse der strukturellen Verwandtschaft der gemittelten Struktur (Modell A) zu den geordneten Modellen (B; C und D, E) zeigt eine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung die im Stammbaum der Abbildung 5.49 dargestellt ist.

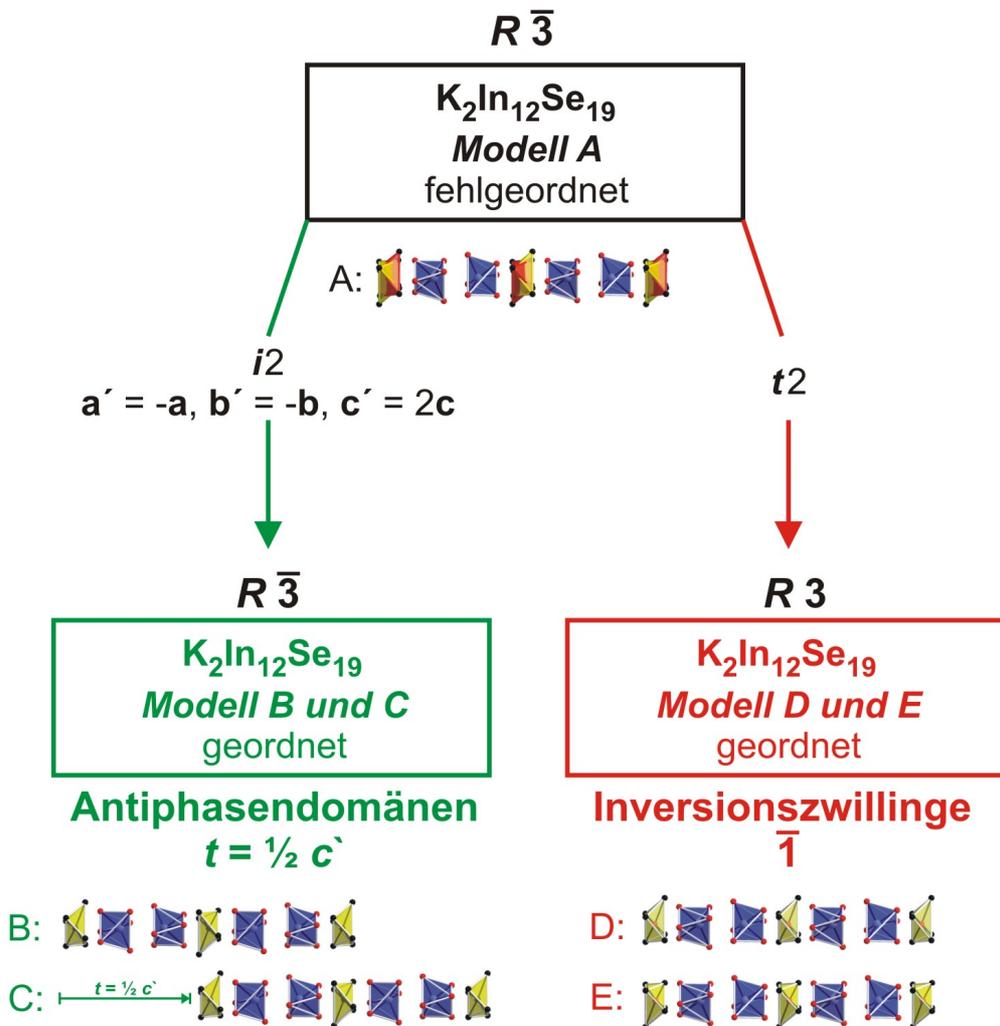


Abbildung 5.49: Strukturverwandtschaft (Gruppe-Untergruppe-Beziehung) der gemittelten Struktur (Modell A) zu den Ordnungsvarianten Modell B, C und D, E.

Der Übergang vom fehlgeordneten Modell A der gemittelten Struktur zu den Ordnungsvarianten der Modelle B und C ist hierbei als *isomorph* (Zellverdopplung, gleicher Raumgruppentyp), der Übergang zu den geordneten Modellen D und E als *translationengleich* (gleiches Zellvolumen, Fortfall eines Symmetrieelementes ( $\bar{1}$ )) zu beschreiben [100].

Die Symmetriereduktion durch den isomorphen Übergang ist mit einer Zellverdopplung und mit der Ausbildung von *Antiphasendomänen* verknüpft. Im Gegensatz dazu erwartet man beim translationengleichen Übergang keine Zellverdopplung sowie die Bildung von *Inversionszwillingen*.

Die experimentellen Ergebnisse der TEM-Untersuchungen bestätigen den isomorphen Übergang (Modell B und C). Das Auftreten von Überstrukturreflexen  $hkl$  mit  $-h + k + l = 3n$  und  $l = 2n + 1$  in Feinbereichsbeugungsdiagrammen lässt auf eine Zellverdopplung schließen. Zusätzlich werden, wie berichtet<sup>29</sup>, Antiphasendomänen beobachtet, die ein weiteres Indiz für die Modelle B und C als Bestandteil der Realstruktur sind.

Der zur Inversionsverzwillingung führende translationengleiche Übergang würde bei der Superposition von Modell D und E zwar zu Modell A, aber nicht zu Überstrukturreflexen in Beugungsdiagrammen führen (keine Zellverdopplung). Demzufolge können die Modelle D und E ausgeschlossen werden.

Von den vier postulierten geordneten Strukturmodellen können, nach dem Vergleich von gruppentheoretischen mit experimentellen Ergebnissen, nur die Modelle B und C am Aufbau der Domänenstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  beteiligt sein.

Damit bestätigen sich die bereits in Kapitel 5.8.5 vorhergesagten geordneten Modelle, die aus einer modifizierten Röntgenstrukturanalyse resultieren, bei der Anteile der diffusen Streuung mitberücksichtigt wurden.

#### 5.8.7.2 Die Modelle B und C - Pseudotranslation und Antiphasendomänen

Die Tendenz zur Ausbildung von Antiphasendomänen spiegelt sich in den Strukturen der Modelle B und C wieder. Dies wird bei einem direkten Vergleich der beiden Varianten, wie sie z.B. in Abbildung 5.50 dargestellt sind, ersichtlich. Bei genauer Betrachtung dieser und weiterer Projektionen zeigt sich, dass beide Kristallstrukturen *identisch*, aber bezüglich eines gemeinsamen Ursprungs relativ zueinander um den Vektor  $t = \frac{1}{2} c'$  verschoben sind.

---

<sup>29</sup> Der experimentelle Nachweis von Antiphasendomänen ist in Kapitel 5.8.6 vorgestellt. Anhand von Antiphasengrenzen in hochaufgelösten Abbildungen (HRTEM) kann direkt auf eine Domänenstruktur geschlossen werden.

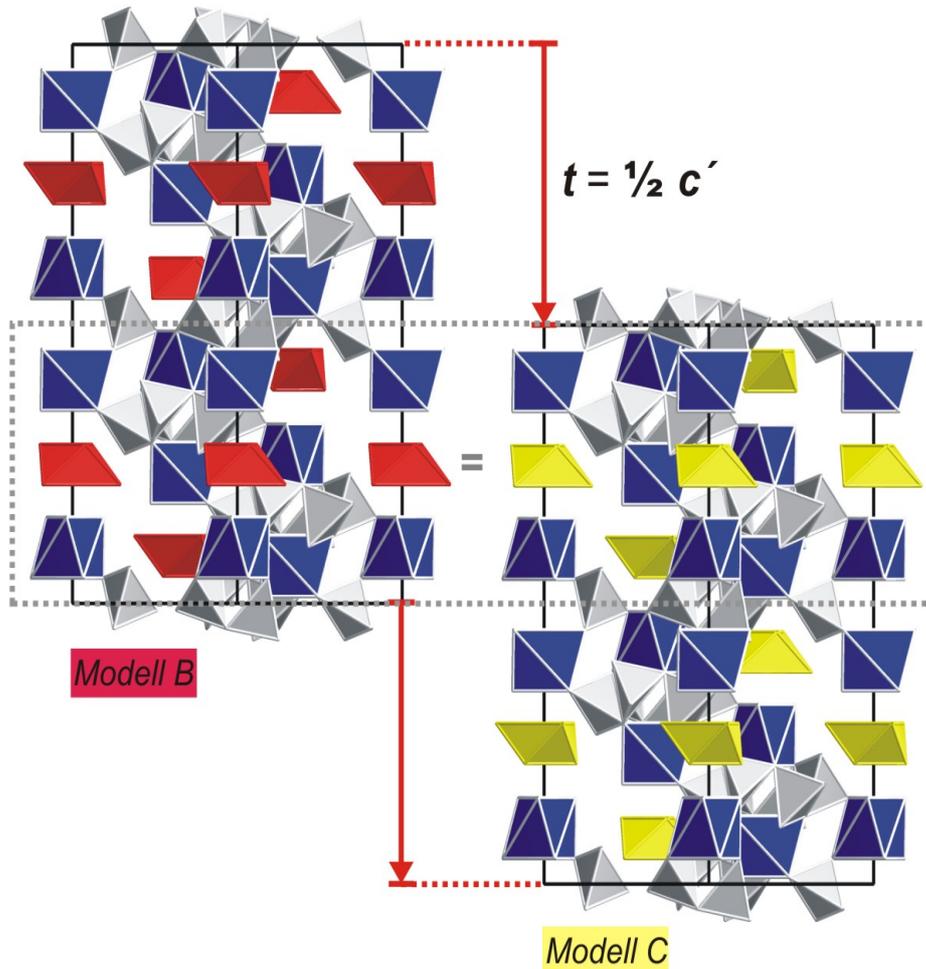


Abbildung 5.50: Gegenüberstellung von Projektionen der Modelle B und C entlang [110]. Die beiden Strukturmodelle sind identisch, aber bezüglich eines gemeinsamen Ursprungs relativ zueinander verschoben. In den hier gewählten Darstellungen der Kristallstrukturen sind die in die Gerüststruktur eingeschobenen Stäbe gegenüber der Gesamtstruktur farblich hervorgehoben:  $KSe_6$ -Metaprismen sind blau,  $Se_1(In_2, 3)_6$ -Polyeder sind rot (Modell B) bzw. gelb (Modell C) eingefärbt. Auf eine Darstellung der Gerüststruktur wurde zur besseren Übersicht verzichtet. Die grauen Tetraeder beschreiben die Koordinationssphäre der verbleibenden In-Atome ( $In_1Se_4$ ).

In einer anderen Betrachtungsweise, die auf der oben beschriebenen strukturellen Separation der Kristallstruktur in eine *feststehende Gerüststruktur* mit *eingeschobenen Stäben* beruht, kann die Verschiebung als **Pseudotranslation** der Stäbe entlang  $c$  beschrieben werden. In einer gemeinsamen Gerüststruktur sind Stäbe in Position B (Stab B in Modell B) relativ zu ansonsten identischen Stäben in Position C (Stab C in Modell C) um den Vektor  $\mathbf{t}$  verschoben. Daraus ergeben sich zwei mögliche Anordnungen für benachbarte Stäbe: Zum einen **BB** (identisch mit **CC**) und zum anderen **BC** (identisch mit **CB**). In dieser Verschiebung der Stäbe innerhalb der Gerüststruktur ist die Ursache für die Ausbildung von **Antiphasendomänen** zu suchen: Zwischen benachbarten Domänen mit Anordnungen **BB** und **CC** der Stäbe wird eine *Antiphasengrenze* (**BC** bzw. **CB**) gebildet.

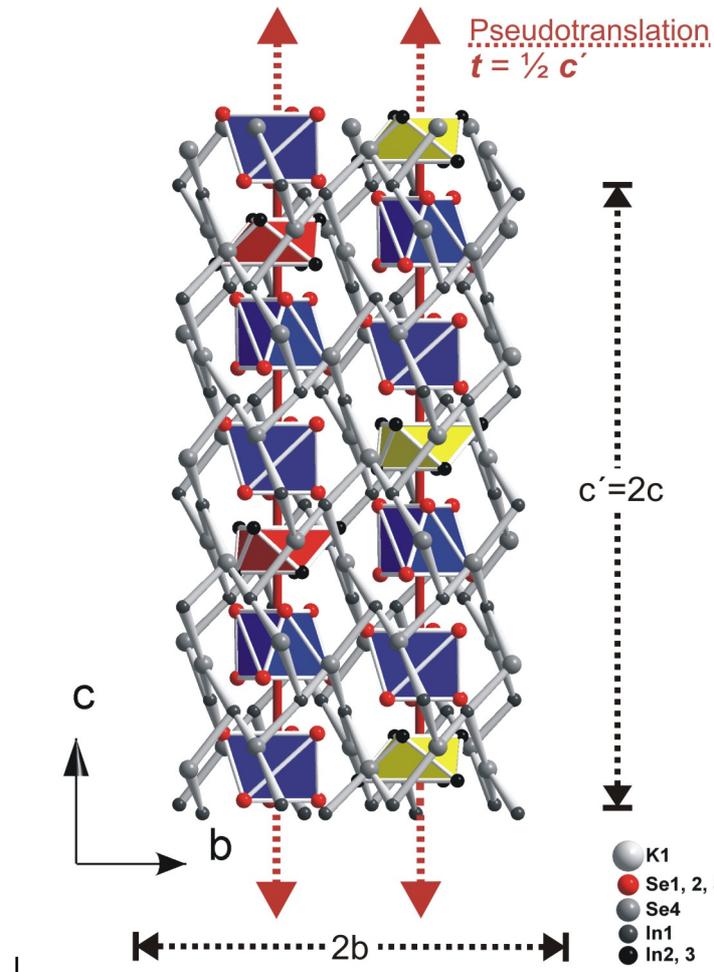


Abbildung 5.51: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  in der Projektion entlang  $[100]$ . Wegen der Pseudotranslation  $t$  innerhalb der Gerüststruktur wirkt sich die Verschiebung nur auf die Stäbe aus, die eine Substruktur ohne Pseudotranslation bilden.

## 5.8.8 Experimentelle Verifikation der Strukturmodelle – Ordnung und Superposition

### 5.8.8.1 Einleitung

Durch Kombination von Ergebnissen aus röntgenographischen und transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde ein Strukturmodell für  $K_2In_{12}Se_{19}$  abgeleitet, nach dem die Realstruktur durch Domänen mit geordneter Struktur (Antiphasendomänen) bestimmt wird.

Im Folgenden soll das resultierende Strukturmodell durch Simulation von Beugungsbildern und hochaufgelösten Abbildungen verifiziert werden<sup>30</sup>.

<sup>30</sup> Sämtliche Computersimulationen von Beugungsbildern (kinematische Näherung) und HRTEM - Abbildungen (multislice-Verfahren) wurden von Dr. L. Kienle (MPI für FKF in Stuttgart) unter Zuhilfenahme des EMS Programmpaketes [56] erstellt.

### 5.8.8.2 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen – Teil III: Simulationen von Beugungsdiagrammen (SAED)

Eine erste Möglichkeit zur Verifikation der ermittelten Strukturmodelle (B und C) bieten simulierte Beugungsdiagramme. Diese kinematisch angenäherten Simulationen können direkt mit gemessenen Beugungsdiagrammen verglichen werden. Im Falle der hier untersuchten Verbindung ist allerdings eine Unterscheidung zwischen Modell B und C nicht möglich, da beide Modelle wie gezeigt (vgl. Abbildung 5.50) *identisch* sind und damit auch gleiche Beugungsdiagramme aufweisen.

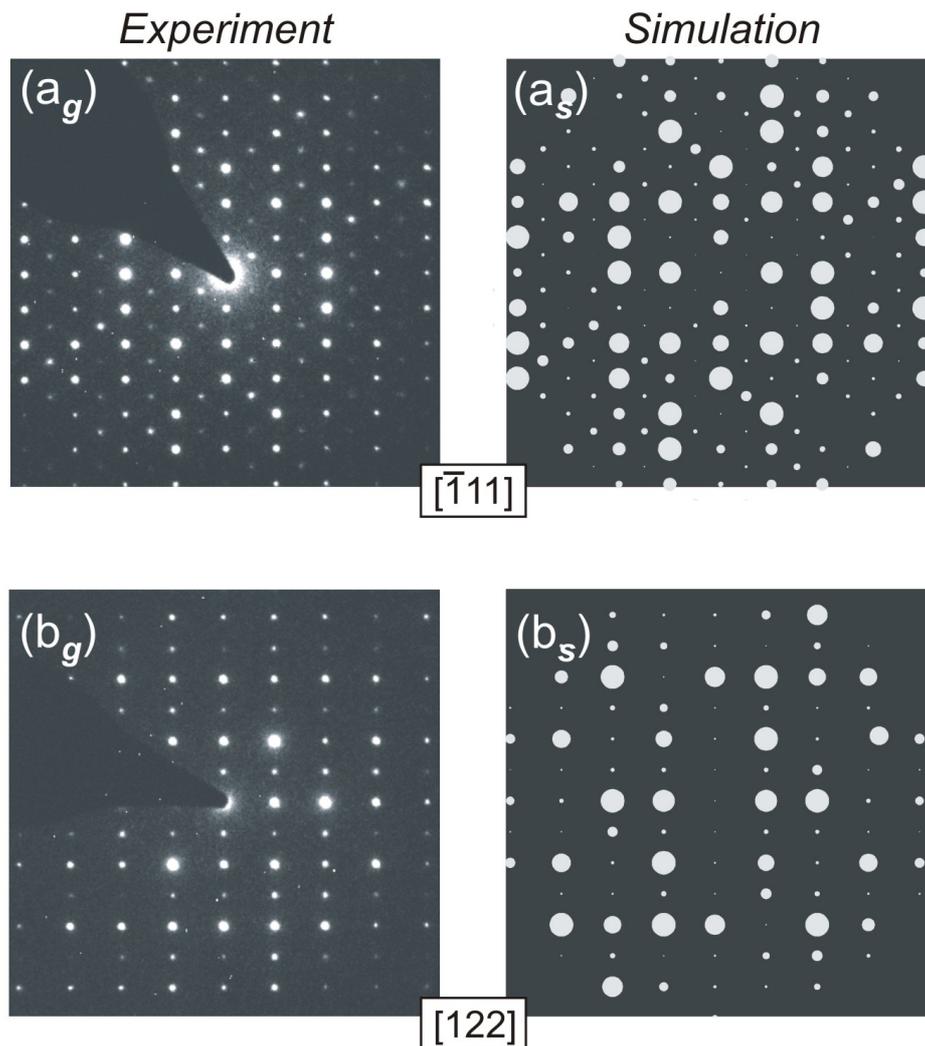


Abbildung 5.52: Experimentelle Beugungsdiagramme dünner Kristallbereiche (geordnet) von  $K_2In_{12}Se_{19}$  für die Zonenachsenorientierungen  $[111]$  ( $a_g$ ) und  $[122]$  ( $b_g$ ) im Vergleich mit kinematischen Simulationen ( $a_s$  und  $b_s$ ) [99].

In Abbildung 5.52 sind experimentelle Beugungsdiagramme (an dünnen Kristallbereichen) und kinematische Simulationen basierend auf dem geordneten Strukturmodell B (oder C) für unterschiedliche Zonenachsenorientierungen gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung bestätigt die Richtigkeit der abgeleiteten Strukturmodelle.

### 5.8.8.3 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen – Teil IV: Simulationen hochaufgelöster Abbildungen (HRTEM)

Ebenso wie bei den kinematisch angenäherten Beugungsbildern (SAED) ist auch im Falle hochaufgelöster Abbildungen (HRTEM) eine Simulation auf Basis eines Realstrukturmodells (*multislice*-Verfahren [56]) möglich. Durch den Vergleich von Simulationen unterschiedlicher Orientierung und Defokussierung mit entsprechenden experimentell zugänglichen Abbildungen kann eine Verifikation des zugrunde liegenden Modells vorgenommen werden.

Darüber hinaus gewährt dieses Verfahren, durch den Vergleich hochaufgelöster Abbildungen im Scherzer Defokus<sup>31</sup> mit Strukturprojektionen gleicher Orientierung, einen direkten Einblick in die atomare Struktur der untersuchten Verbindung.

Im Folgenden werden zunächst simulierte hochaufgelöste Abbildungen (ZAO  $[\bar{1}11]$ , Scherzer Defokus) auf Grundlage von Realstrukturmodellen mit Antiphasendomänen (fehlgeordnetes Modell A, sowie eine geordnete Variante (Modell B oder C)) den entsprechenden Strukturprojektionen gegenübergestellt und die Unterschiede vorgestellt. Anschließend sollen durch Vergleiche experimenteller hochaufgelöster Abbildungen (Defokusserie, ZAO  $[\bar{1}11]$ ) mit entsprechenden Simulationen die zugrunde liegenden Modelle verifiziert werden.

Die Simulation (ZAO  $[\bar{1}11]$ ) auf Basis des fehlgeordneten Strukturmodells (Modell A) ist in Abbildung 5.53 (a<sub>r</sub>) dargestellt. Der rot umrandete Bereich ist zusätzlich, mit Markierungen charakteristischer Bereiche, unterhalb der Simulation abgebildet. Da diese Simulation für den Scherzer Defokus berechnet wurde, ist sie strukturell direkt interpretierbar. Die unterschiedlichen Kontraste können unmittelbar, durch Vergleich mit einer Projektion der Kristallstruktur gleicher Orientierung, bestimmten Atomen oder Atomgruppen zugeordnet werden. Die Strukturprojektion entlang  $[\bar{1}11]$  für den Fall des fehlgeordneten Modells ist in Abbildung 5.53 (b<sub>r</sub>), mit den entsprechenden Markierungen der Simulation, dargestellt. Innerhalb der Ellipsen (gelb) befinden sich nur In-Atome des Typs In<sub>2</sub> und In<sub>3</sub> mit  $\text{sof}(\text{In}) = 0.5$ . Die Pfeile deuten auf eine auffällige Lücke (violett).

Die dunklen Punktkontraste innerhalb der gelben Ellipsen (Simulation) korrelieren mit Atompositionen, die durch Pfeile markierten hellen Punktkontraste (violett eingefärbt) korrespondieren mit Lücken.

Das der Simulation zugrunde liegende Modell A ist das Ergebnis einer *Superposition* der Antiphasendomänen. Damit tritt eine Mittelung ein, die sich durch identische Kontraste innerhalb der Markierungen äußert. Weder die Inhalte der Ellipsen, noch die durch die Pfeile markierten Bereiche besitzen untereinander signifikante Kontrastvariationen. Diese Beobachtungen sind

---

<sup>31</sup>  $\Delta f = -60$  nm für Phillips CM 30ST

charakteristisch für eine *statistische* Verteilung der In-Atome auf den Positionen In2 und In3.

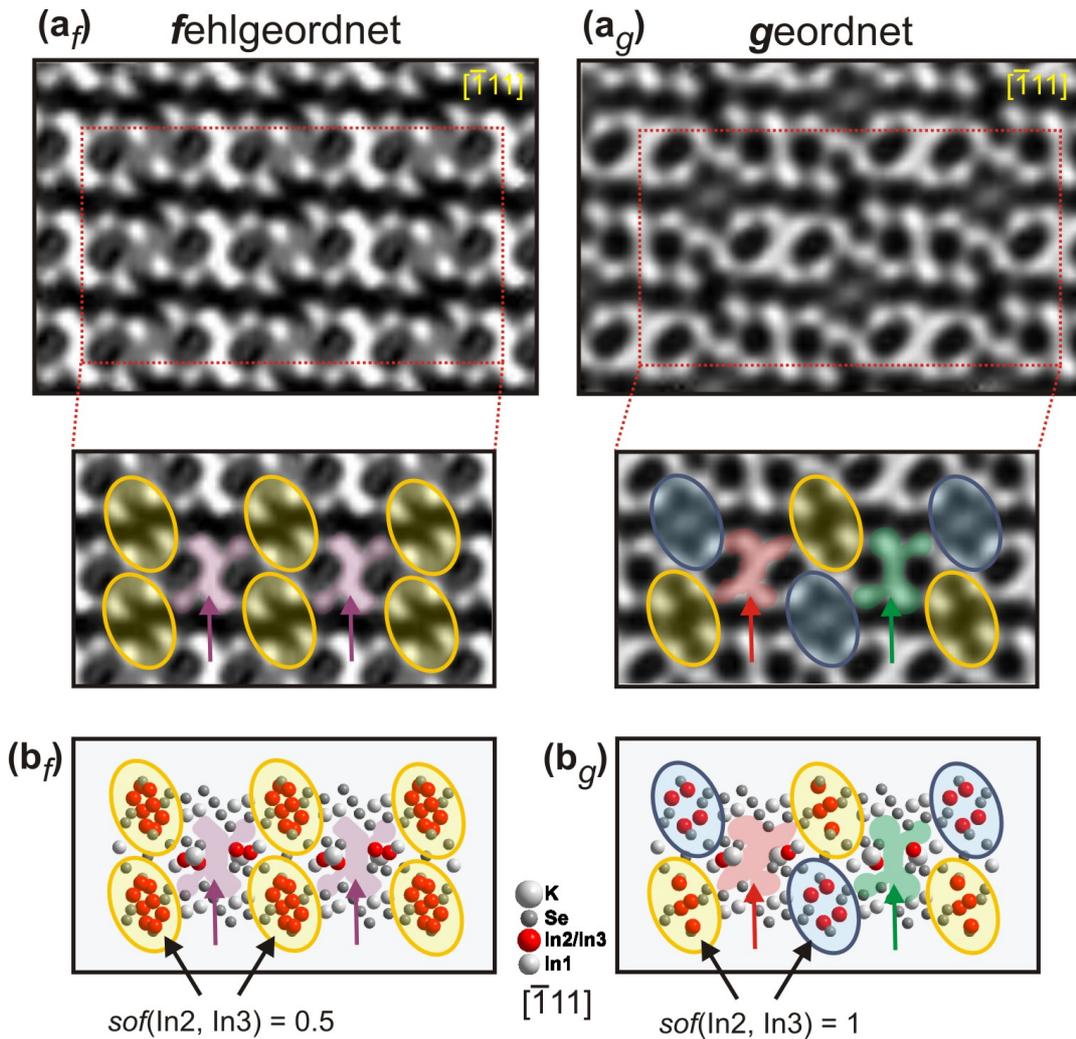


Abbildung 5.53: Simulationen (*multislice*-Verfahren, ZAO  $[\bar{1}11]$ , Scherzer Defokus  $\Delta f = -60$  nm) hochaufgelöster Abbildungen (HRTEM) auf Basis eines fehlgeordneten ((a<sub>f</sub>): Modell A) und geordneten ((a<sub>g</sub>): Modell B oder C) Realstrukturmodells mit Antiphasendomänen im Vergleich mit entsprechenden Strukturprojektionen ((b<sub>f</sub>): Modell A; (b<sub>g</sub>): Modell B oder C) gleicher Orientierung  $[\bar{1}11]$ . Vergleichbare Bereiche sind durch Markierungen (Ellipsen und Pfeile) gekennzeichnet. Dunkle Punktkontraste korrelieren mit Atompositionen, helle Punktkontraste korrespondieren mit Lücken [99].

Im Gegensatz dazu treten bei den Simulationen auf Grundlage eines *geordneten* Realstrukturmodells mit Antiphasendomänen periodische Kontrastvariationen auf. In Abbildung 5.53 (a<sub>g</sub>) und (b<sub>g</sub>) ist der Vergleich von Simulation und Strukturprojektion ( $[\bar{1}11]$ ), mit den charakteristischen Markierungen entsprechend dem fehlgeordneten Fall, dargestellt. Deutlich sind Kontrastvariationen innerhalb benachbarter Ellipsen sowie benachbarter Pfeilpositionen zu erkennen; diese sind durch unterschiedliche Farbwahl der Markierungen (Ellipsen: gelb bzw. blau; Pfeilpositionen: rot bzw. grün) hervorgehoben.

Die geordneten Varianten (Modell B und C) unterscheiden sich von der gemittelten Struktur (Modell A) durch eine Ausordnung der Indiumatome auf die Positionen In2 und In3 (hier:  $\text{sof}(\text{In}) = 1$ ). Diese

Ausordnung äußert sich besonders innerhalb der durch die Ellipsen markierten Bereiche, bei denen alternierend die jeweiligen Zentren durch In-Atome besetzt (blaue Ellipse) oder unbesetzt (gelbe Ellipse) sind. An den entsprechenden Positionen der Simulation ergeben sich abwechselnd helle bzw. dunkle Kontraste. Die Kontrastvariationen benachbarter Pfeilpositionen beruhen ebenfalls auf dieser Ausordnung.

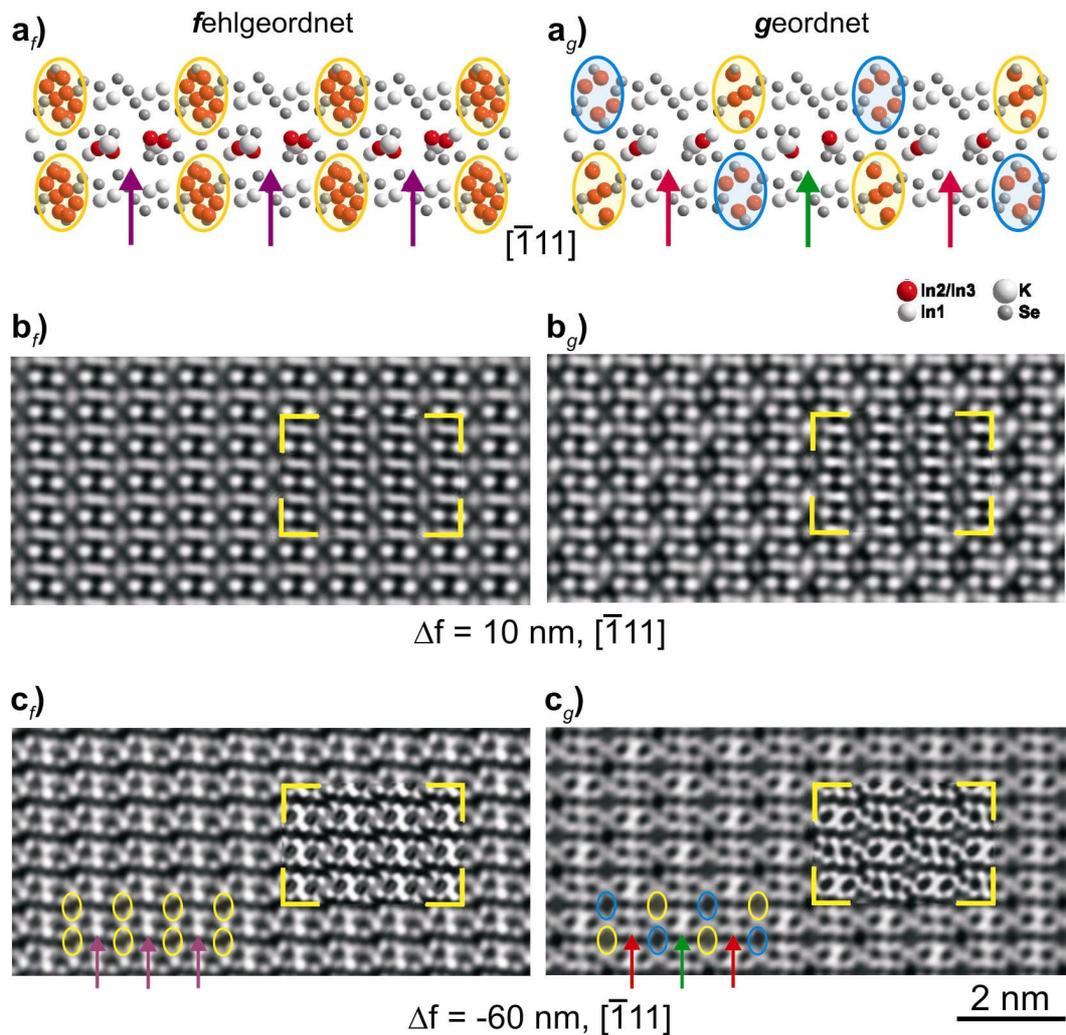


Abbildung 5.54: HRTEM an fehlgeordneten ( $b_f$ ,  $c_f$ ) und geordneten ( $b_g$ ,  $c_g$ ) Kristallbereichen (ZAO  $[\bar{1}11]$ ) im Vergleich mit entsprechenden Simulationen (innerhalb der gelben Rahmen). ( $a_f$ ): Strukturprojektion von Modell A entlang  $[\bar{1}11]$ ; ( $a_g$ ): Strukturprojektion von Modell B oder C entlang  $[\bar{1}11]$  [99].

Eine Verifikation der Realstrukturmodelle (fehlgeordnetes Modell A, geordnete Modelle B oder C) kann durch den Vergleich von experimentellen und simulierten hochaufgelösten Aufnahmen vorgenommen werden. Hierzu werden in experimentellen hochaufgelösten Aufnahmen, für unterschiedliche Defokuswerte, Simulationen auf Basis der zu prüfenden Realstrukturmodelle eingefügt und die Übereinstimmung bewertet.

Für die Realstrukturmodelle A und B (oder C) ist der Vergleich von Experiment und Simulation für die Defokuswerte  $\Delta f = 10 \text{ nm}$  und  $\Delta f = -60 \text{ nm}$  (Scherzerdefokus) in der Orientierung  $[\bar{1}11]$  in

Abbildung 5.54 dargestellt. Zusätzlich ist die jeweilige Kristallstrukturprojektion des fehlgeordneten und geordneten Modells mit Markierungen charakteristischer Bereiche gegenübergestellt.

Es zeigt sich, dass sowohl im Falle des fehlgeordneten Modells A, als auch bei der geordneten Variante B (oder C) Experiment und Simulation, auch bei Variation des Fokus, gut übereinstimmen.

Somit ist zum einen Modell A eine sinnvolle Basis für die Interpretation der gemittelten Struktur, die aus einer Überlagerung gleicher Teile der geordneten Modelle B und C resultiert; zum anderen können die signifikanten Kontrastvariationen, die mit der Bildung einer Überstruktur im Zusammenhang stehen, den geordneten Modellen B und C zugeordnet werden.

### 5.8.9 Schlussfolgerungen

Aus den Ergebnissen der röntgenographischen und transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Realstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  wird durch Domänen mit *geordneter* Struktur bestimmt.
- *Im Sinne* (!) einer Wirt-Gast-Struktur sind identische 1D geordnete Strukturfragmente (Stäbe) als „Gäste“ in die Kanäle einer hexagonalen „Wirt“-Struktur eingeschoben.
- Innerhalb der Gerüststruktur können sich die Stäbe an zwei unterschiedlichen Positionen befinden.
- Daraus resultieren zwei Domärentypen: Stäbe vom Typ B (Modell B) und Stäbe vom Typ C (Modell C).
- Innerhalb der Domänen sind die Positionen der Stäbe gleich. Nur an der Grenze benachbarter Domänen ist eine Verschiebung von  $c/2$  zu erkennen (vgl. Abbildung 5.55).
- Die Domänen sind *Antiphasendomänen*, die Grenzen zwischen Domänen sind *Antiphasengrenzen*.
- Die gemittelte Struktur entsteht durch *Superposition* gleicher Teile dieser Antiphasendomänen und ist das Artefakt einer Überlagerung zweier Typen (Modell B und C) von geordneten Domänen mit identischer  $In_1Se_4$ -Teilstruktur.

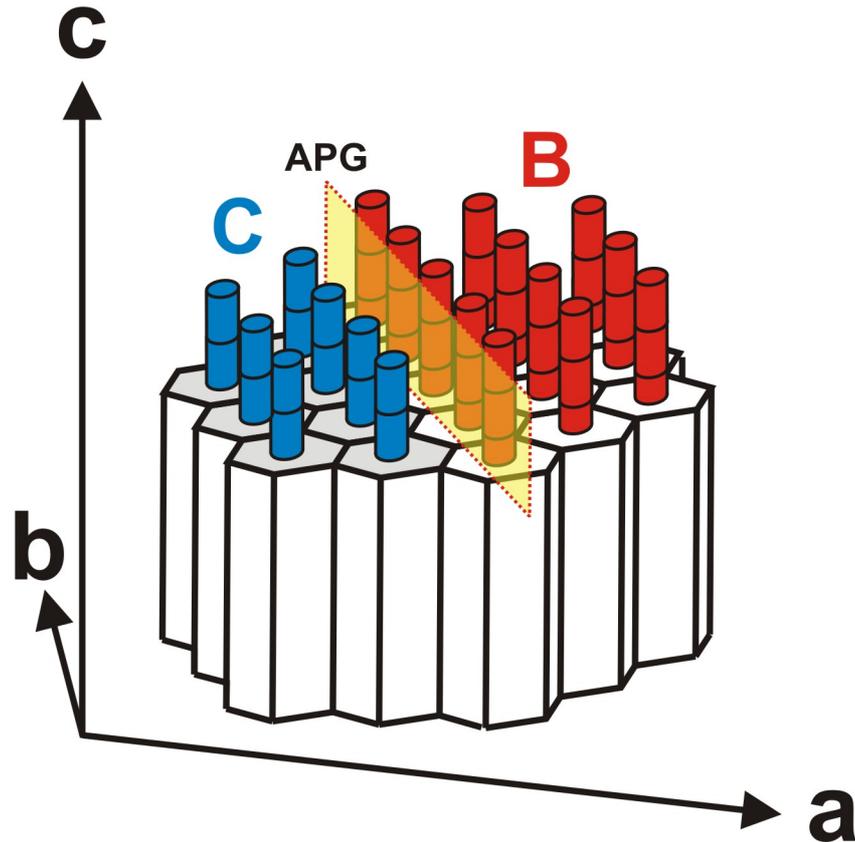


Abbildung 5.55: Schematische Darstellung der Realstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$ : Die in die hexagonale Gerüststruktur (Sechsecke) eingeschobenen blauen Stäbe der Antiphasendomäne von Modell B (rot) sind durch eine Antiphasengrenze (gelb) von den eingeschobenen Stäben der Antiphasendomäne von Modell C (blau) getrennt. Die in die hexagonale Gerüststruktur (weiße und graue Sechsecke) eingeschobenen Stäbe sind strukturell identisch, unterscheiden sich aber in Bezug auf die relative Position zur hexagonalen Gerüststruktur und damit auch zueinander.

## 5.9 Interpretation der Domänenstruktur

Nachdem in den vorhergehenden Kapiteln mit Hilfe transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen der Nachweis einer Domänenstruktur für  $K_2In_{12}Se_{19}$  erbracht und ihre Charakteristika beschrieben wurden, sollen im Folgenden mögliche Ursachen für die Ausbildung der Domänen erörtert werden.

Im Falle von  $K_2In_{12}Se_{19}$  sind die beiden Domärentypen (APD) durch die Position der in die Se-Teilstruktur („Wirt“) eingeschobenen Stäbe („Gäste“: Stab B und Stab C) definiert. Die Stäbe sind strukturell identisch und lassen sich nur in Verbindung mit der  $In_1Se_4$ -Teilstruktur (als Bezugssystem) an den Domänengrenzen (APG) unterscheiden.

Die Kristallstruktur der einzelnen Domäne ist geordnet und entspricht jeweils der Atomanordnung von Modell B oder C. Die Anordnung benachbarter Stäbe *innerhalb* der jeweiligen Antiphasendomäne ist damit BB oder gleichbedeutend CC.

Aufgrund der strukturellen Identität der in sich geordneten (1D) Stabtypen (B und C) kann die

beobachtete Domänenbildung nur mit den Wechselwirkungen *zwischen* den einzelnen Stäben gleicher (BB = CC) und verschiedener Position (BC = CB) verknüpft sein.

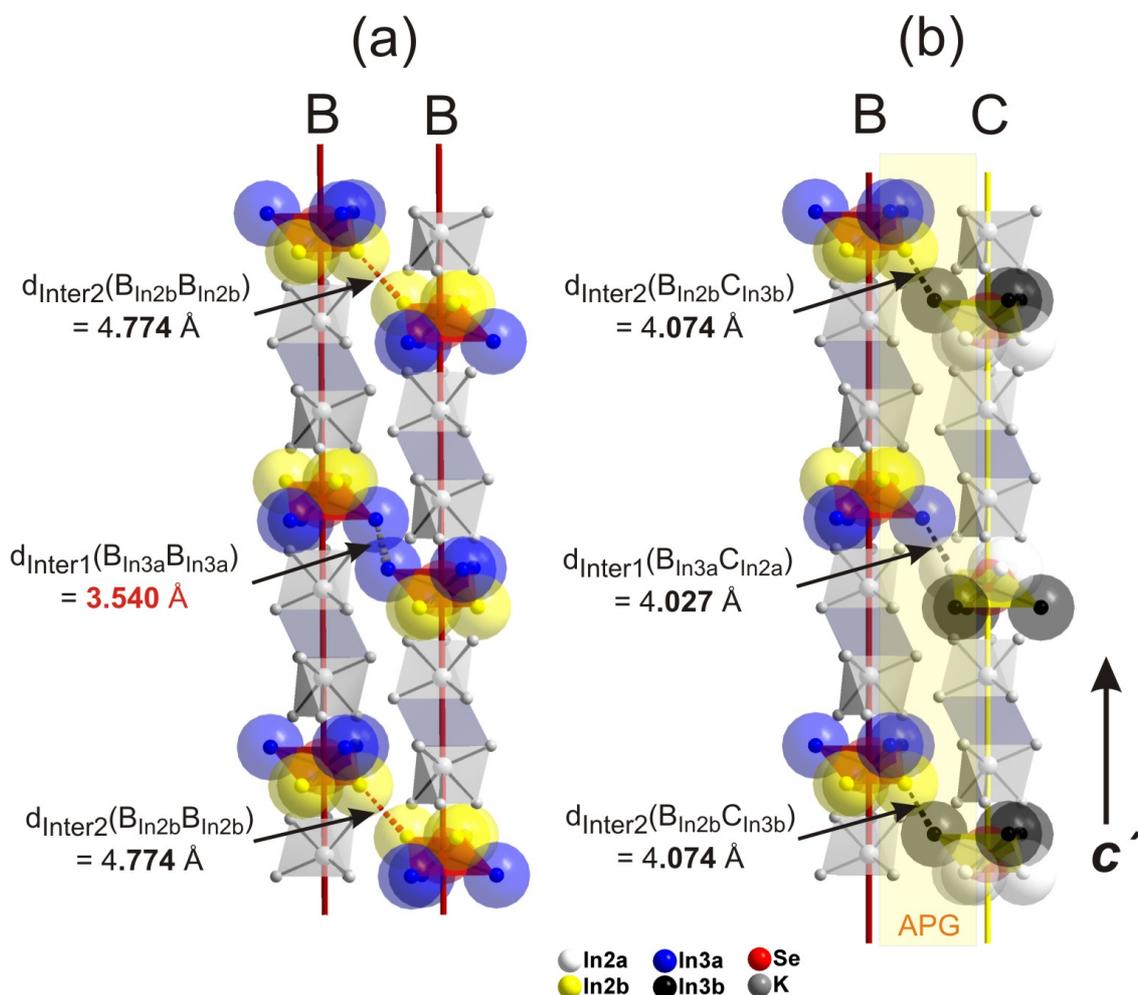


Abbildung 5.56: Anordnung benachbarter Stäbe innerhalb der Antiphasendomänen (BB, (a)) und an der Antiphasengrenze (BC, (b)) in der Projektion entlang [110]. Die für die Diskussion entscheidenden Abstände der Indium-Atome zwischen den Stäben sind gekennzeichnet. Den In-Atomen In2a/b und In3a/b sind zur Verdeutlichung der Wirkungsradien die Kalottenmodelle halbtransparent überlagert.

Als ein Maß für die Wechselwirkungen benachbarter Stäbe dienen hierbei die interatomaren Abstände<sup>32</sup> der Indium-Atome In2a/b und In3a/b zwischen den Stäben (Abbildung 5.56).

Eine Analyse entsprechender Abstände führt für den Fall gleicher benachbarter Stabtypen (BB),

<sup>32</sup> Die Berechnung der Abstände erfolgte auf Basis der gemittelten Struktur bei RT und ist somit eine Näherung. Spannungen in der Realstruktur bleiben unberücksichtigt.

d.h. innerhalb der Antiphasendomänen, mit  $d_{\text{Inter1}}(B_{\text{In3a}}B_{\text{In3a}}) = 3.540 \text{ \AA}$  zum *kürzesten* Abstand aller Indium Atome in der Struktur. Daneben tritt ein weiterer deutlich längerer interatomarer Kontakt mit  $d_{\text{Inter2}}(B_{\text{In2b}}B_{\text{In2b}}) = 4.774 \text{ \AA}$  auf (Abbildung 5.56a).

Im Gegensatz dazu existiert für die Anordnung BC an der Antiphasengrenze *kein* entsprechend kurzer Abstand, vielmehr mitteln sich die beiden oben diskutierten Abstände zu  $d_{\text{Inter1}}(B_{\text{In3a}}C_{\text{In2a}}) = 4.027 \text{ \AA}$  und  $d_{\text{Inter2}}(B_{\text{In2b}}C_{\text{In3b}}) = 4.074 \text{ \AA}$  (Abbildung 5.56b).

Die Ausbildung einer Antiphasengrenze mit der Stabanordnung BC ist scheinbar gegenüber der Anordnung BB (oder CC) innerhalb der Antiphasendomäne aufgrund der Vermeidung eines kurzen Abstandes *energetisch begünstigt*, da so die Abstoßung zwischen  $In^{3+}$  benachbarter Stäbe geringer ist.

Die geometrischen Vor- bzw. Nachteile der jeweiligen Anordnung (BB und BC) sind in Abbildung 5.57 schematisch im Vergleich dargestellt. Im Falle gleicher benachbarter Stäbe wird ein deutlicher Überlapp der Strukturen beobachtet (gelbe Ringmarkierung). Dieser energetisch ungünstige Kontakt, der auch bereits in Abbildung 5.56 anhand der Überlappung der Kalottenmodelle ersichtlich wird, tritt bei der Antiphasengrenze mit der Anordnung BC *nicht* auf.

Für die Ausbildung einer nanoskaligen Domänenstruktur, wie sie in der Realstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  auftritt, sind daher zwei Triebkräfte verantwortlich: Zum einen die Tendenz zur *Bildung von Domänen* mit gleichen Stäben (BB oder CC), und zum anderen die Tendenz zum Aufbau einer *anomalen dichten Defektstruktur*. Letztere zeichnet sich durch die Anordnung BC der Stäbe aus und ist aufgrund der Absenz des oben beschriebenen kurzen Kontaktes im Falle der Anordnung BB (oder CC) energetisch gegenüber dieser begünstigt.

Demnach sollte eine hohe Defektdichte in der Realstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  favorisiert sein. Eine Maximierung dieser Dichte ist allerdings nicht zu erwarten (vgl. HRTEM-Aufnahmen), da mit einem Anstieg der Defekte auch im zunehmendem Maße Spannungen an den Domänengrenzen auftreten können, die dieser Erhöhung entgegenwirken. In der Realstruktur stellt sich ein Gleichgewicht der Triebkräfte ein und es resultiert die beobachtet *nanoskalige Realstruktur*.

Ein weiterer Aspekt, der eine optimale und vollständig geordnete Stabanordnung verbietet ergibt sich aus der hexagonalen Topologie und der damit verbundenen *strukturellen Frustration* der Kristallstruktur. Eine optimale und vollständig geordnete Struktur müsste aufgrund der energetisch bevorzugten Anordnung BC (bzw. CB) derart aufgebaut sein, dass Stäbe B nur von Stäben C umgeben sind *und umgekehrt*.

Die Unmöglichkeit dieser bestmöglichen Anordnung ist in Abbildung 5.58 anhand schematischer Stabanordnungen<sup>33</sup> illustriert. Schon in der Grundeinheit einer zweidimensional-triangular dichten

---

<sup>33</sup> Projektion entlang [001] für  $K_2In_{12}Se_{19}$ .

Packung, dem Dreieck selbst, ist dies nicht möglich, da zwei unterschiedliche Stabtypen (B und C) bestenfalls eine BBC oder BCC Anordnung einnehmen können.

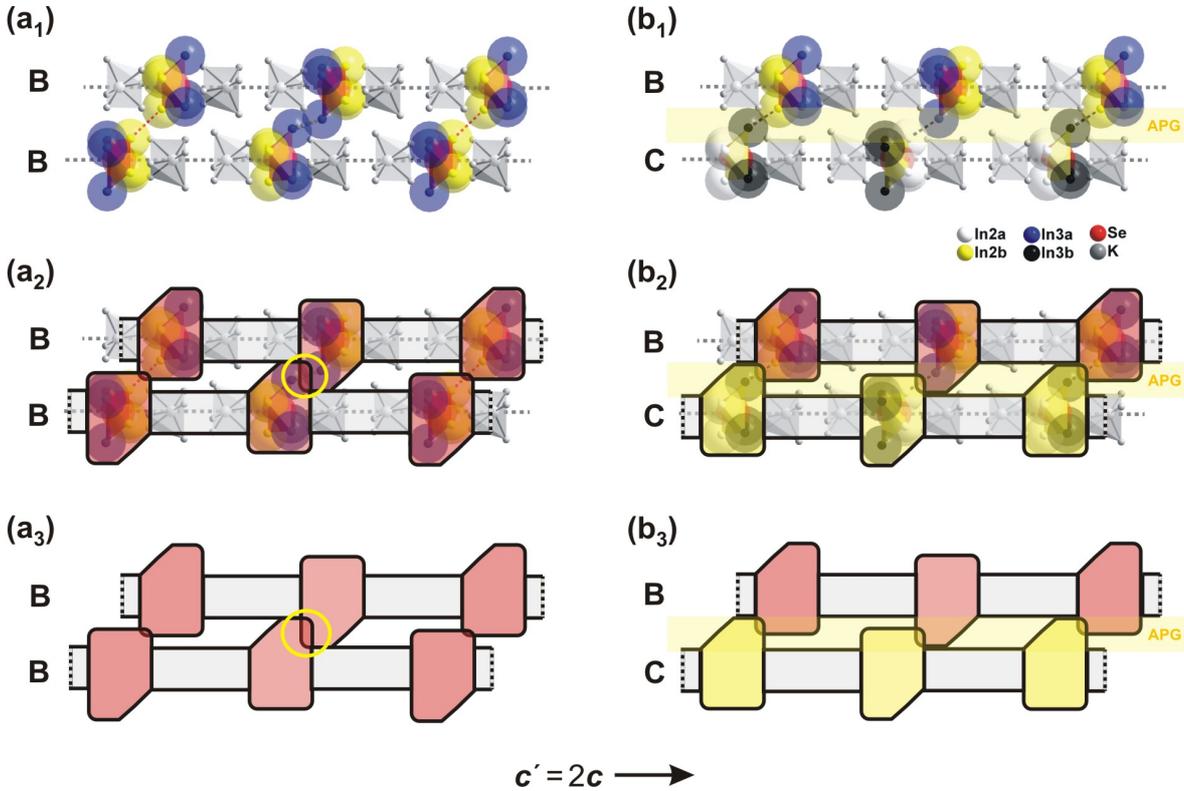


Abbildung 5.57: Anordnung gleicher (BB, (a<sub>1</sub>)) und verschiedener (BC, (b<sub>1</sub>)) benachbarter Stäbe in der Realstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Die Indium-Atome sind zur Kennzeichnung der Wirkungsradien als Kalottenmodelle dargestellt. Zur Verdeutlichung der geometrischen Verhältnisse sind diesen Strukturprojektionen, gemäß ihrer zweidimensionalen Ausdehnung, entsprechende schematische Stäbe überlagert (a<sub>2</sub>/b<sub>2</sub>). Nur im Fall gleicher benachbarter Stäbe (BB) tritt eine energetisch ungünstige Überlappung der Stäbe (gelber Ring) auf (a<sub>3</sub>). Im Gegensatz dazu wird an der Antiphasengrenze (BC) keine derart ungünstige Überlappung beobachtet (b<sub>3</sub>).

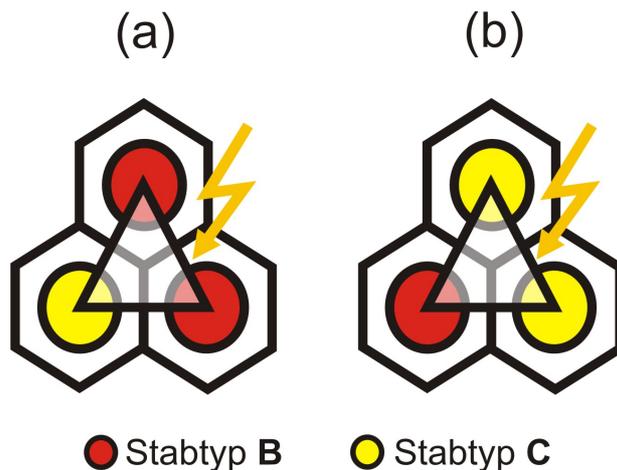


Abbildung 5.58: Anordnungsmöglichkeiten zweier Stabtypen (B und C) in einer triangular dichten Stabpackung in der Projektion entlang der Stabachse. Aufgrund der hexagonalen Topologie grenzen stets unterschiedliche (BC), sowie gleiche Stabtypen (BB (a) oder CC (b)) aneinander.

### 5.10 Interpretation der diffusen Streuung

Mit dem Auftreten diffuser Intensitäten in den Beugungsbildern (XRD, EM) röntgenographischer und elektronenmikroskopischer Untersuchungen kann für  $K_2In_{12}Se_{19}$  eine streng dreidimensional periodische Kristallstruktur ausgeschlossen werden. Verantwortlich für die Störung der Periodizität ist die Ausbildung einer nanoskaligen Domänenstruktur, deren Ursache im vorhergehenden Kapitel bereits diskutiert wurde.

Die hier beobachteten diffusen Streuphänomene zeichnen sich durch ihren ausschließlich ringförmigen Habitus und den für die hier verwendeten Methoden gut messbaren Intensitäten aus. Damit kann eine zufällige (statistische) Anordnung der *Antiphasendomänen* ausgeschlossen werden, deren *Form* und *Größe* und damit auch die *Orientierung* und *Dichte* der *Antiphasengrenzen* entscheidend für die *Form* und *Intensität* der *diffusen Streuung* sind.

Inwieweit sich Form und Größe der Antiphasendomänen bzw. Orientierung und Dichte der Antiphasengrenzen auf die Form und Intensität der diffusen Streuung auswirken, kann anhand von Untersuchungen lokaler Variationen der Domänenstruktur und der damit verbundenen Veränderungen der diffusen Intensitäten abgeleitet werden.

Aufgrund des nanoskaligen Charakters bietet sich als Methode der Wahl insbesondere die Analyse hochaufgelöster transmissionselektronenmikroskopischer Abbildungen (HRTEM) und mit Einschränkungen auch Feinbereichsbeugung (SAED) an.

Zwei Typen lokaler Variationen der diffusen Streuung werden beobachtet:

- Typ 1:** Unterschiedliche reziproke Abstände zwischen den beiden Intensitätsmaxima eines diffusen Intensitätsdoppels.
- Typ 2:** Unterschiedliche Ausrichtungen der diffusen Intensitätsdoppel in einer Zonenachsenorientierung.

*Typ 1:* Variationen vom Typ 1 können selten, aber eindeutig durch Feinbereichsbeugung nachgewiesen werden, wie entsprechende Ausschnitte aus Feinbereichsbeugungsdiagrammen der Zonenachsenorientierung  $[\bar{1}11]$  in Abbildung 5.59 zeigen.

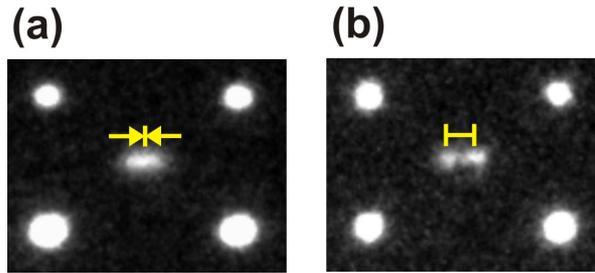


Abbildung 5.59: Einfluss der Domänengröße auf die diffuse Streuung von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (ZAO  $[\bar{1}11]$ ). Feinbereichsbeugung an unterschiedlichen Bereichen eines Kristallits: (a) große Domäne, (b) kleine Domäne.

Zusätzliche Hellfeldabbildungen der mittels Feinbereichsbeugung untersuchten Bereiche belegen, dass sich die Abmessungen der Antiphasendomänen und der Abstand der diffusen Intensitätsdoppel reziprok verhalten, d.h. je kleiner der Abstand der diffusen Intensitätsdoppel desto größer sind die Domänen. Damit besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem reziproken Abstand der diffusen Intensitätsdoppel und dem Abstand gleicher Struktureinheiten, die im Falle der eindimensionalen Ordnung von  $K_2In_{12}Se_{19}$  den Domänenabmessungen entsprechen. Hierbei besitzen die Domänen nur in (001) variable Abmessungen, da sie senkrecht zu dieser Ebene langreichweitig geordnet sind.

*Typ2:* Aufgrund der bereits dominanten Mittelung des durchstrahlten Bereichs bei Feinbereichsbeugungsexperimenten<sup>34</sup> können lokale Variationen vom Typ 2 mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden. Eine Verkleinerung des zu untersuchenden Bereichs und damit eine Minimierung der Mittelung kann mit Hilfe von Fouriertransformationen hochaufgelöster Abbildungen erreicht werden. Die in Abbildung 5.60 wiedergegebenen Teilbereiche hochaufgelöster Abbildungen (nach Fourierfilterung) mit Ausschnitten der jeweiligen Fouriertransformierten für die Zonenachsenorientierung  $[\bar{1}11]$  zeigen deutlich die Abhängigkeit der Ausrichtung der diffusen Intensitätsdoppel im reziproken Raum von der Form der Antiphasendomänen bzw. Orientierung der Antiphasengrenzen.

*Damit erklärt sich auch das Auftreten der diffusen Ringe; diese entstehen demnach durch Mittelung über viele Orientierungen der Antiphasengrenzen in (001) (vgl. Abbildung 5.61).*

<sup>34</sup> Durchmesser des durchstrahlten Bereichs: 100 nm.

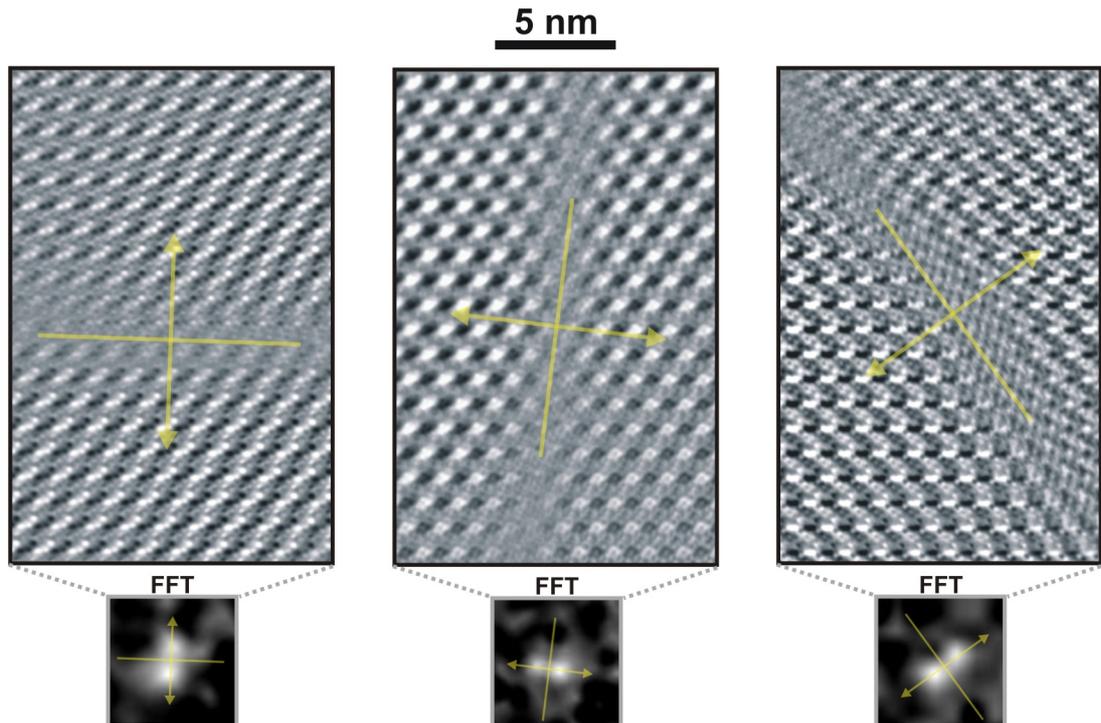


Abbildung 5.60: Teilbereiche hochauflöster Abbildungen (nach Fourierfilterung) von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (ZAO  $[\bar{1}11]$ ) mit Ausschnitten ihrer jeweiligen Fouriertransformierten. Die Abhängigkeit der Orientierung der diffusen Intensitätsdoppel im reziproken Raum von der Orientierung der Antiphasengrenzen ist ersichtlich (vgl. gelbe Markierungen).

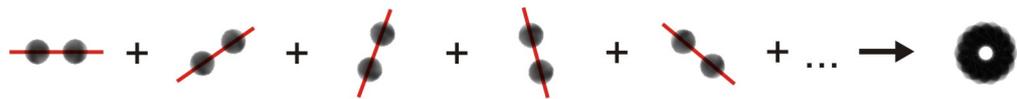


Abbildung 5.61: Illustration der Bildung diffuser Ringe im reziproken Raum von  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Aus einer Vielzahl unterschiedlicher Orientierungen der Antiphasengrenzen in (001) resultieren entsprechend viele Anordnungen der diffusen Intensitätsdoppel im reziproken Raum. In der Mittelung ergeben sich hieraus diffuse Ringe.

**Resümee:** Nach den beobachteten lokalen Variationen in den Beugungsdiagrammen (Typ 1) und Fouriertransformationen<sup>35</sup> (Typ 2) ist die Ringgröße<sup>36</sup> der diffusen Intensitäten abhängig von den jeweils untersuchten Domänengrößen. Hierbei handelt es sich um eine reziproke Abhängigkeit, d.h. mit steigender Domänengröße nimmt der innere Radius der diffusen Ringe, bzw. der Abstand zwischen den Maxima der Intensitätsdoppel, ab.

<sup>35</sup> FFT von HRTEM-Aufnahmen.

<sup>36</sup> Die Ringgröße ist durch den inneren Radius des diffusen Rings, bzw. den halben Abstand zwischen den beiden Intensitätsmaxima eines diffusen Intensitätsdopels definiert.

Bei Fouriertransformationen von homogenen Bildbereichen können zwei Grenzfälle beobachtet werden, die durch die Domänenengröße bestimmt werden. Zum einen treten im Falle großer separierter Domänen *Überstrukturreflexe* auf, die als eine „Kondensation“ der diffusen Ringe zu Braggreflexen aufgefasst werden kann. Zum anderen vergrößert sich der Abstand der diffusen Intensitätsdoppel bei abnehmender Domänenengröße, bis sie bei sehr kleinen Domänen *nicht mehr wahrnehmbar* sind. Zwischen diesen beiden Extremen variiert der Abstand der diffusen Intensitätsdoppel je nach Domänenengröße, wie die Fouriertransformationen in Abbildung 5.62 zeigen.

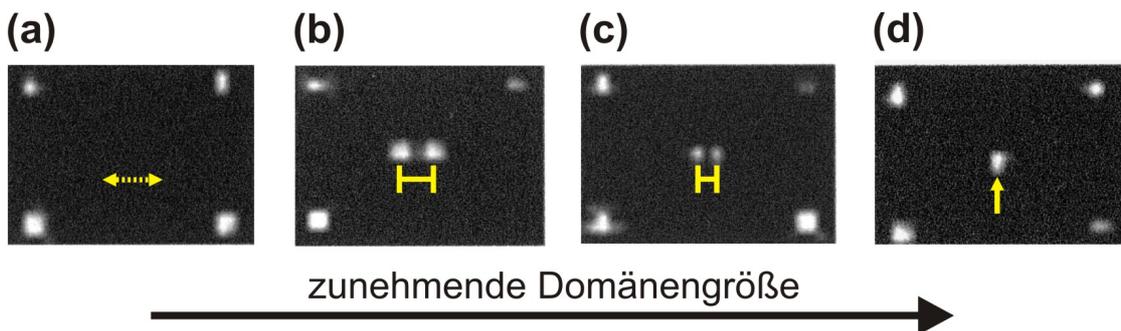


Abbildung 5.62: Simulation der diffusen Streuung durch Fouriertransformation ausgesuchter Bereiche hochaufgelöster Abbildungen von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (ZAO  $[\bar{1}11]$ ). Mit zunehmender Domänenengröße  $D$  verringert sich der Abstand  $d$  zwischen den Maxima der diffusen Intensitätsdoppel. (a) Bei sehr kleinen Domänenengrößen sind die diffusen Intensitäten nicht mehr wahrnehmbar; (b)/(c) Mittlerer Durchmesser der Domänen ca. 50 Å, wobei  $D_{(b)} < D_{(c)}$ ; (d) „Kondensation“ der diffusen Ringe zu Braggreflexen (Überstrukturreflexe) im Falle großer separierter Domänen.

Wie bereits an anderer Stelle erwähnt, eignet sich Elektronenbeugung mit parallelen Strahl *nicht* für die direkte Abbildung der in höheren Lauezonen von  $[001]$  lokalisierten diffusen Ringe ( $hkl$  mit  $l = 2n+1$ ), da in Feinbereichsbeugungsexperimenten die nullte Lauezone dominiert. Ebenso ist auch eine *direkte* Abbildung von Domänen längs  $[001]$  mittels HRTEM nicht möglich. Damit sind essentielle Informationen zum Verständnis der Realstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  mit Elektronenbeugung nicht zugänglich. Rückschlüsse auf die Domänenstruktur längs  $[001]$  lassen sich dennoch *indirekt* aus der Form der diffusen Streuung in Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen ziehen. Drei wichtige Kenngrößen der Domänen können abgeleitet werden:

1. Eine **mittlere Domänenengröße von ca. 50 Å** ergibt sich aus dem reziproken Abstand der diffusen Intensitätsdoppel zahlreicher Zonenachsenorientierungen.
2. Auf eine **scharfe Verteilung der Domänenengrößen** kann geschlossen werden, da die diffusen Intensitäten zur Mitte der Ringe hin nur wenig verschmieren.
3. Eine **statistische Verteilung der Domänengrenzenorientierungen in (001)** kann aus der ringförmigen Gestalt der diffusen Streuung abgeleitet werden.

## 5.11 Verwandte fehlgeordnete Systeme

### 5.11.1 Substitutionsexperimente

Mit dem Auftreten einer Fehlordnung stellt sich die Frage, ob auch die entsprechende geordnete Variante zugänglich ist. Im Falle von  $K_2In_{12}Se_{19}$  wurden hierzu zunächst Abkühlexperimente durchgeführt, die jedoch zeigten, dass die 2D Fehlordnung der benachbarten Stäbe (1D, geordnet) eine intrinsische Eigenschaft der Realstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  bei Raumtemperatur ist. Unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit der Proben wurden bei Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimenten stets diffuse Ringe beobachtet.

Bei weiteren Untersuchungen sollte durch gezielte Substitutionen der Einfluss der Chemie auf die Realstruktur aufgeklärt werden. Es zeigte sich, dass in der Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  sowohl die Anionen als auch die Kationen durch strukturchemisch verwandte Spezies (Tellur und Thallium) partiell ersetzt werden können. Die Mischkristallreihen  $K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$  und  $K_{2-x}Tl_xIn_{12}Se_{19}$  wurden eingehend röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Folgenden beschrieben.

### 5.11.2 Die Mischkristallreihe $K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$

#### 5.11.2.1 Präparation

Die Präparation von Mischkristallen der Zusammensetzung  $K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$  erfolgt direkt aus den Elementen. Dazu werden die Elemente entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis unter Argon-Schutzgasatmosphäre (Glove-Box) in ausgeheizte Quarzglasampullen eingewogen. Die weitere Präparation verläuft analog den Arbeitsschritten der reinen Selenverbindung und ist in Kapitel 5.3 beschrieben. Die Temperaturen für die abschließende Wärmebehandlung wurden individuell dem Substitutionsgrad angepasst (620 – 680°C).

#### 5.11.2.2 Pulverröntgenographische Untersuchungen

Zur ersten Charakterisierung wurden die Proben pulverröntgenographisch untersucht. Dazu wurde jeweils die Hälfte des Produktes vollständig in einer Achatreibschale homogenisiert und mit einem SIEMENS D5000 Pulverdiffraktometer ( $CuK\alpha$ ) vermessen. Die resultierenden Diffraktogramme für  $x = 2 - 12$  ( $K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$ ) sind in Abbildung 5.63 dem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Modell A, gemittelte Struktur) gegenübergestellt. Alle weiteren Diffraktogramme mit  $x > 12$  sind in Abbildung 5.66 zusammengefasst.

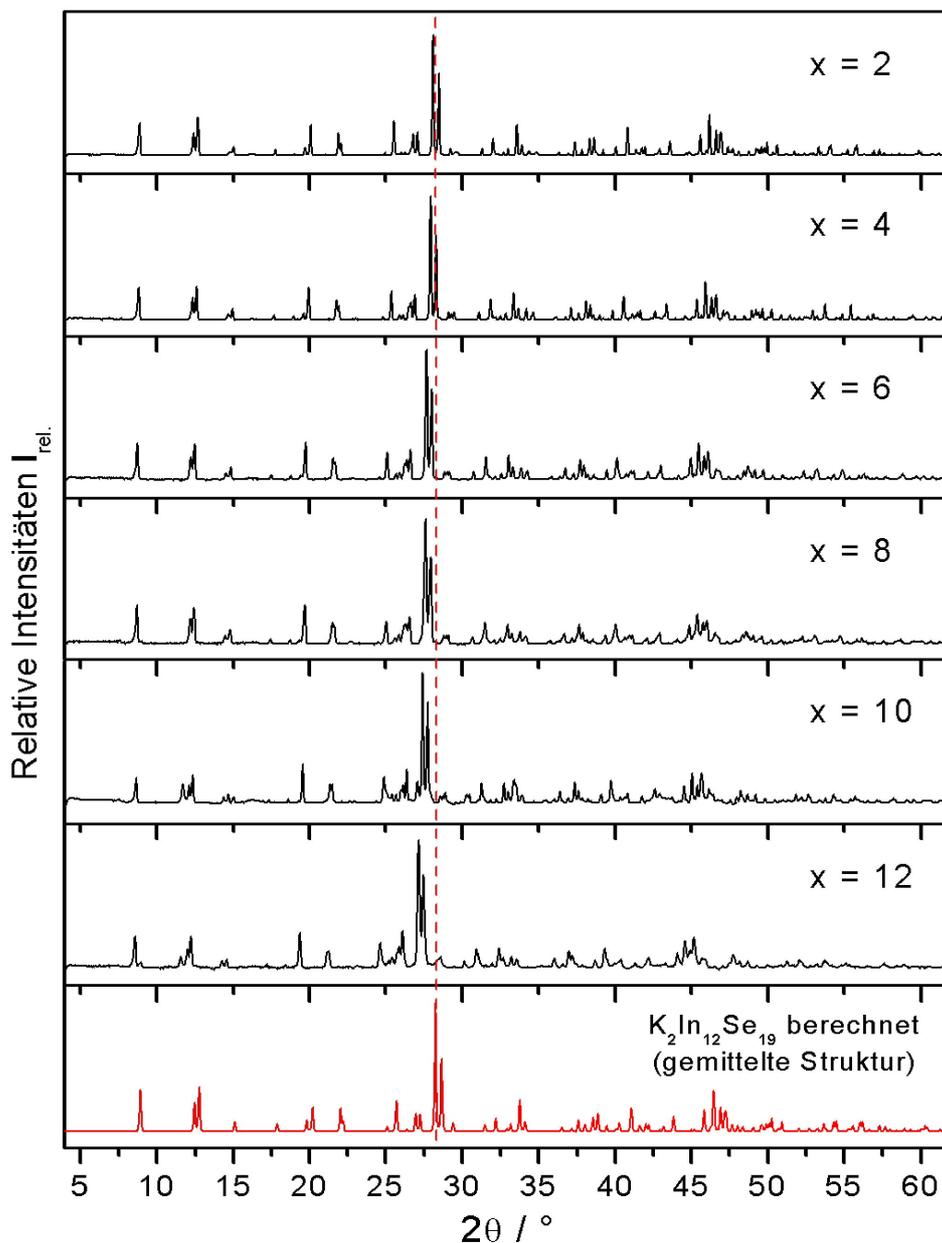
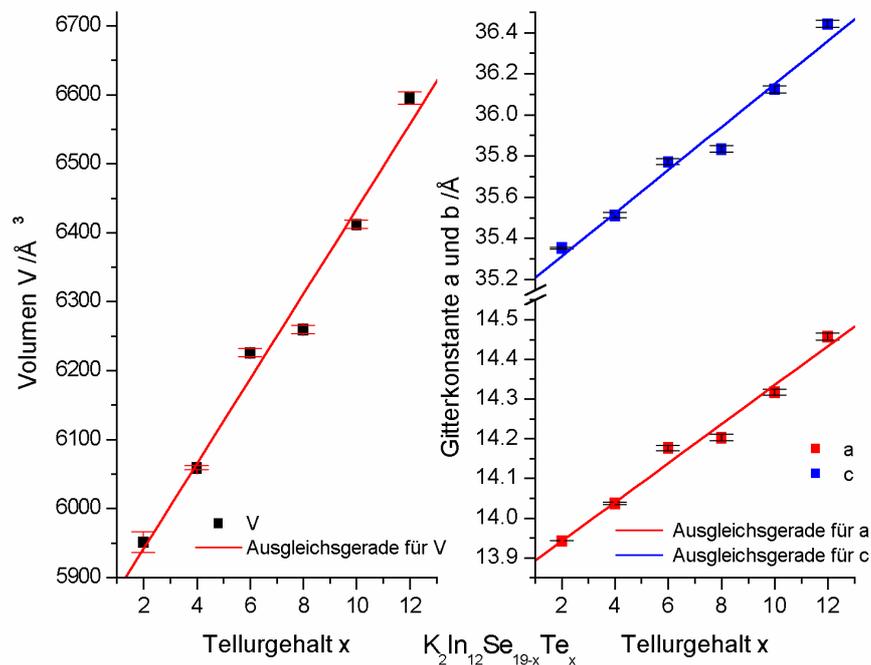


Abbildung 5.63: Pulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe  $K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$  für  $x = 2, 4, 6, 8, 10, 12$  im Vergleich mit dem auf Basis von Einkristallstrukturdaten berechneten Diffraktogramm von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Modell A, gemittelte Struktur).

Die Reflexmuster der Pulverdiffraktogramme für  $x = 2 - 12$  stimmen mit demjenigen der reinen Selenverbindung überein und sind erwartungsgemäß, bedingt durch die Substitution der Selenatome durch die größeren Telluratome, zu kleineren Winkeln hin verschoben. Eine Indizierung ist für alle Diffraktogramme möglich und es resultieren die in Tabelle 5.13 zusammengestellten Gitterparameter. Entsprechend der Vegardschen Regel [87] zeigen die Gitterparameter mit steigendem Substitutionsgrad im Rahmen der dreifachen Standardabweichung eine nahezu lineare Abhängigkeit. Im Gegensatz zu der reinen Selenverbindung (Modell A) tritt bei allen Te-Mischkristallen eine durch Überstrukturreflexe bedingte Verdopplung der  $c$ -Gitterkonstante auf.

Tabelle 5.13: Verfeinerte Gitterparameter der Mischkristalle  $K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$ 

$K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
$x = 0$	13.8555(6)	17.5832(9)	2919.8(2)
$x = 2$	13.9424(7)	35.351(2)	5951.3(5)
$x = 4$	14.036(1)	35.511(4)	6059(1)
$x = 6$	14.176(2)	35.771(5)	6226(2)
$x = 8$	14.202(3)	35.833(5)	6260(2)
$x = 10$	14.316(2)	36.123(6)	6412(2)
$x = 12$	14.456(3)	36.441(6)	6596(3)

Abbildung 5.64: Lineare Abhängigkeit der Gitterparameter ( $a$ ,  $c$  und  $V$ ) vom Substitutionsgrad.

Vergleicht man die gemessenen Pulverdiffraktogramme der Mischkristalle mit dem auf Basis der geordneten Modelle B oder C berechneten Diffraktogramm, so zeigt sich eine Übereinstimmung bezüglich der Überstrukturreflexe (Abbildung 5.65). Im Gegensatz dazu treten im Falle der gemittelten Struktur (Modell A) keine Überstrukturreflexe auf. Die Analogie der Pulverdiffraktogramme gibt Anlass zur Vermutung, dass durch die partielle Substitution eine geordnete Strukturvariante stabilisiert werden kann. Inwieweit es sich bei den Mischkristallen tatsächlich um geordnete Kristallstrukturen handelt, muss anhand von Einkristallstrukturanalysen geklärt werden (s.u.).

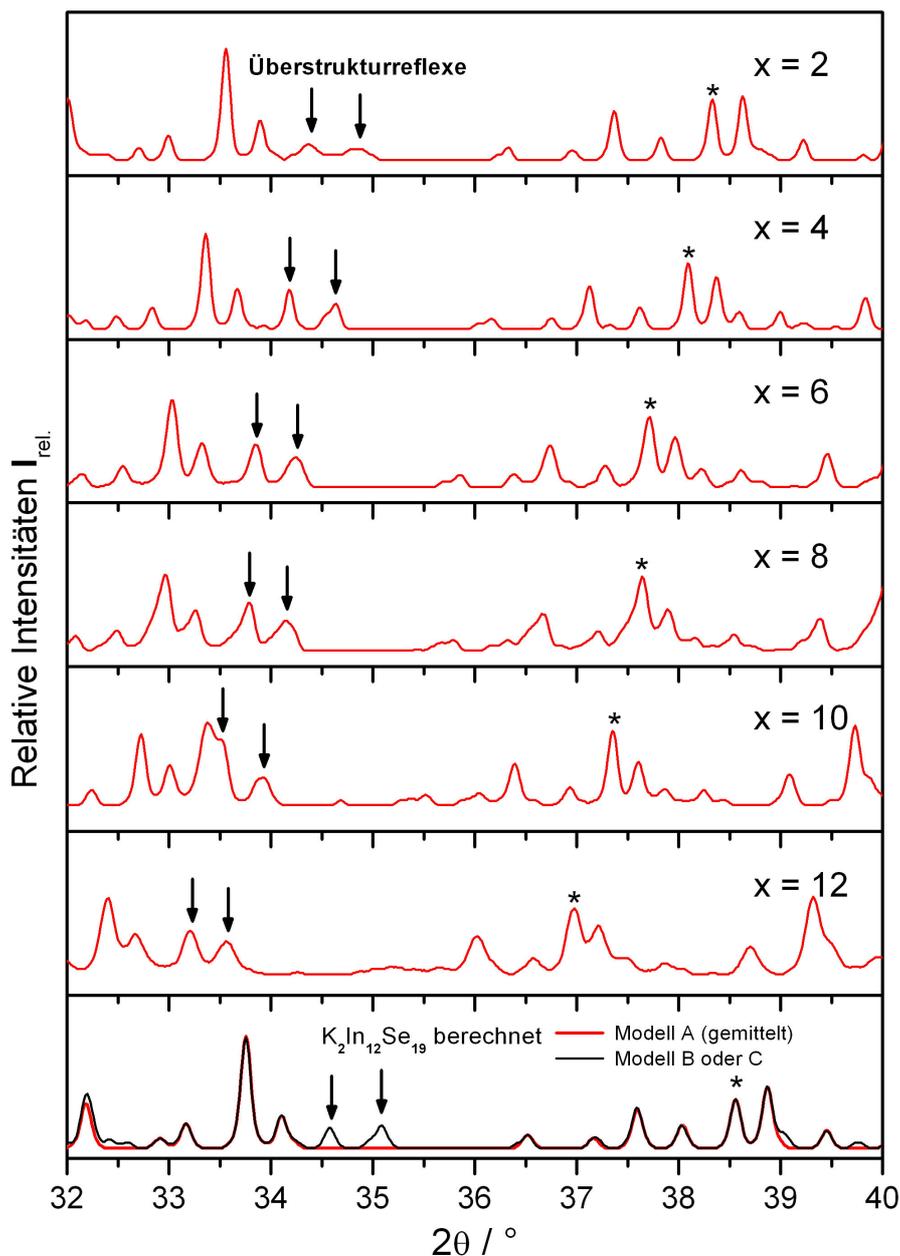


Abbildung 5.65: Ausschnitte aus den Pulverdiffraktogrammen der Mischkristalle mit der Bruttozusammensetzung  $K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$  ( $x = 2 - 12$ ;  $\Delta x = 2$ ) im Vergleich mit den berechneten Pulverdiffraktogrammen von  $K_2In_{12}Se_{19}$  auf Basis der Strukturmodelle A (gemittelt) und B (oder C, geordnet). Den Überstrukturereflexen der gemessenen Diffraktogramme können analoge Reflexe im Diffraktogramm des geordneten Modells B (oder C) zugeordnet werden. Das Pulverdiffraktogramm der gemittelten Struktur (Modell A) zeigt keine derartigen Überstrukturereflexe.

Wird der Tellurgehalt in den Reaktionsansätzen weiter erhöht ( $K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$ ;  $x > 12$ ;  $x = 14, 16, 18$  und  $19$ ), so zeigen die Pulverdiffraktogramme der resultierenden Feststoffe ein von  $K_2In_{12}Se_{19}$  stark abweichendes Reflexmuster (vgl. Abbildung 5.66) mit nur wenigen starken und einigen sehr schwachen Reflexen. Diese Reflexmuster konnten keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Die Diffraktogramme dieser Feststoffe sind nahezu identisch, lediglich im Falle einiger intensitätsschwacher Reflexe treten Unterschiede auf. Zusätzlich wird mit steigendem Tellurgehalt

eine Verschiebung zu kleineren  $2\theta$ -Winkeln beobachtet. Die geringe Anzahl der Reflexe lässt auf eine hochsymmetrische Kristallstruktur schließen.

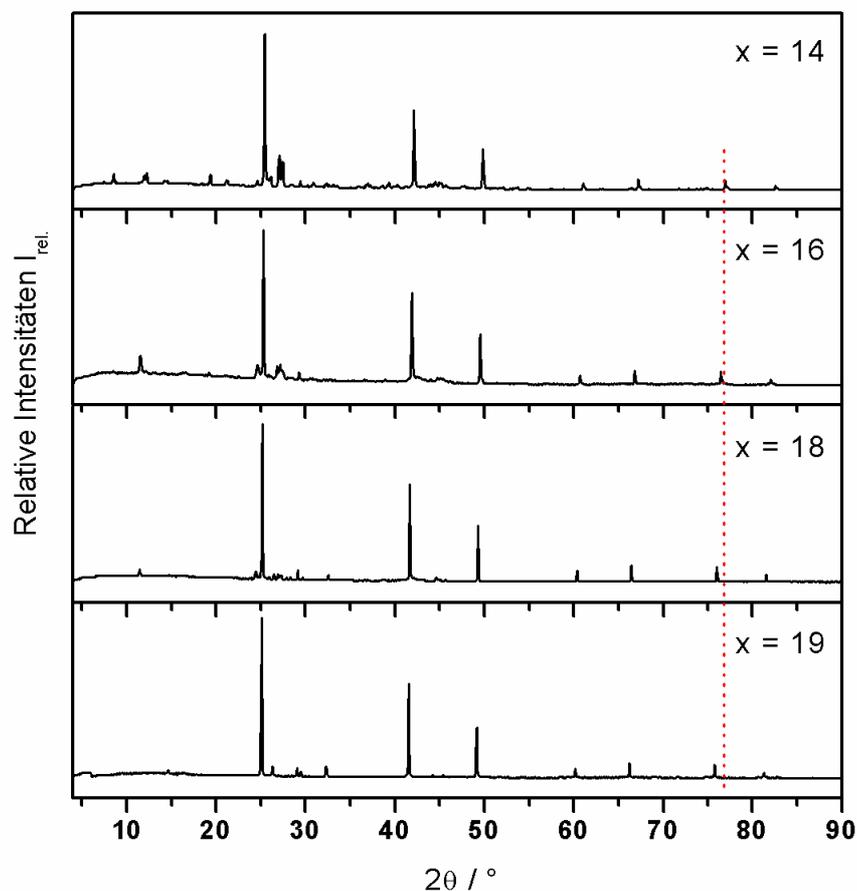


Abbildung 5.66: Pulverdiffraktogramme von Feststoffen aus Reaktionsansätzen der Zusammensetzung  $K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$  mit  $x > 12$ . Die Reflexmuster zeigen keine Übereinstimmung mit dem von  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Die geringe Anzahl der Reflexe lässt auf eine hochsymmetrische Kristallstruktur schließen.

Unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen können demnach  $\sim^{12}/_{19}$  (63%) der Selenatome durch größere Telluratome.

### 5.11.2.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

An einem Kristall aus einem Reaktionsansatz mit der Einwaage „ $K_2In_{12}Se_{14}Te_5$ “ wurden qualitative und quantitative Elektronenstrahlmikroanalysen mit dem WDX-System durchgeführt. Das Ergebnis der Messung ist in Tabelle 5.14 im Vergleich mit den berechneten Werten für die Zusammensetzungen  $K_2In_{12}Se_{15}Te_4$ ,  $K_2In_{12}Se_{14}Te_5$ ,  $K_2In_{12}Se_{13}Te_6$  und  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  aufgeführt. Die besten Übereinstimmungen ergeben sich für die Zusammensetzung  $K_2In_{12}Se_{13}Te_6$ .

Tabelle 5.14: Messergebnis einer quantitativen WDX-Analyse an einem Kristall aus einem Reaktionsansatz mit der Einwaage „ $K_2In_{12}Se_{15}Te_4$ “ im Vergleich mit den berechneten Werten unter Annahme der Zusammensetzungen  $K_2In_{12}Se_{15}Te_4$ ,  $K_2In_{12}Se_{14}Te_5$ ,  $K_2In_{12}Se_{13}Te_6$  und  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  (Beschleunigungsspannung: 20 kV, Probenstrom: 10 nA, Korrekturmodell:  $\Phi(\rho z)$  [88], Standards:  $K_2In_{12}Se_{19}$  und Te).

Element	Messergebnis (At.-%)	Zusammensetzungen (At.-%)			
		„ $K_2In_{12}Se_{15}Te_4$ “	„ $K_2In_{12}Se_{14}Te_5$ “	„ $K_2In_{12}Se_{13}Te_6$ “	„ $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$ “
Kalium	<b>4.53</b>	6.06	6.06	<b>6.06</b>	6.06
Indium	<b>37.48</b>	36.36	36.36	<b>36.36</b>	36.36
Selen	<b>39.27</b>	45.45	42.42	<b>39.40</b>	36.36
Tellur	<b>18.72</b>	12.12	15.15	<b>18.18</b>	21.21

#### 5.11.2.4 Röntgeneinkristallstrukturanalyse an $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$

*Datensammlung und Experimentelles.* In Ansätzen der Mischkristallreihe  $K_2In_{12}Se_{12-x}Te_x$  treten nach dem Tempern vorwiegend Kristalle im jeweils kälteren Ampullenteil auf. Ihr Habitus ähnelt dem der  $K_2In_{12}Se_{19}$ -Kristalle (vgl. REM-Aufnahme in Abbildung 5.67). Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurde unter dem Lichtmikroskop ein geeigneter Kristall aus dem Ansatz mit der Bruttozusammensetzung „ $K_2In_{12}Se_{15}Te_4$ “ separiert und auf der Spitze einer Glaskapillare befestigt.

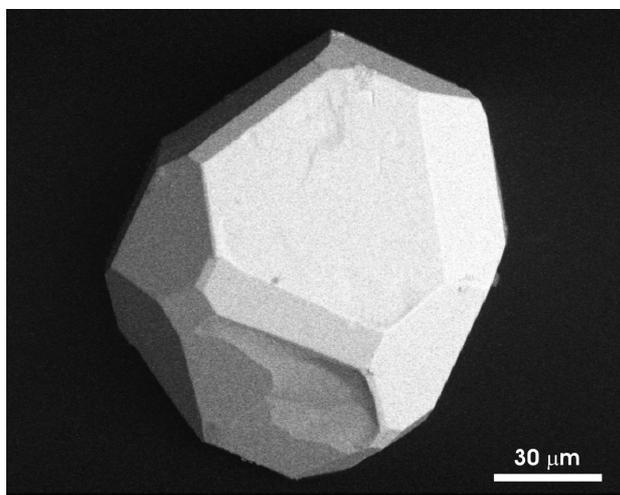


Abbildung 5.67: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Einkristalls aus einem Ansatz mit der Bruttozusammensetzung „ $K_2In_{12}Se_{15}Te_4$ “.

Mit dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer (STOE IPDS I) wurden die Reflexintensitäten und -lagen unter Verwendung von monochromatisierter  $MoK\alpha$ -Strahlung bis  $2\theta = 52.7^\circ$  mittels  $\varphi$ -Scans (600 Aufnahmen,  $\Delta\varphi = 0.6$ ) vermessen. Im Voraus wurden die Messparameter anhand von sieben, gleichmäßig über den gesamten  $\varphi$ -Bereich verteilter Orientierungsaufnahmen abgeschätzt. Alle relevanten Messparameter sind in Tabelle 8.20 zusammengefasst.

*Strukturlösung und Verfeinerung.* Die Darstellung des reziproken Gitters (RECIPE [64]) ergab, im Gegensatz zur reinen Selenverbindung ( $K_2In_{12}Se_{19}$ ), keinen Hinweis auf diffuse Intensitäten. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte anhand der Lagen von 8000 Reflexen unter Festsetzung einer *trigonalen* Metrik. Reflexsymmetrie und -statistik (N(Z)-Test) sowie systematische Auslöschungen deuten auf die zentrosymmetrische Raumgruppe  $R\bar{3}$ . Das unter Anwendung direkter Methoden gefundene Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Während der Verfeinerung wurde eine Mischbesetzung Se/Te zugrunde gelegt und anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt.

Das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus ist in Tabelle 8.20 wiedergegeben. Die Lage- und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 8.21 und Tabelle 8.22 (Anhang) zusammengestellt.

*Anomalien:* Die Verfeinerung der Kristallstruktur von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  (diese Zusammensetzung ergibt sich aus der Verfeinerung) konvergiert bei guten Gütefaktoren ( $R_1 = 0.0328$ ,  $wR_2 = 0.0791$ ) und zeigt auch bei den Temperaturfaktoren lediglich im Fall von Se2A/Te2A eine erhöhte anisotrope Schwingung entlang der  $U_2$ -Hauptachse des Schwingungsellipsoids.

Eine noch ungeklärte Unstimmigkeit ergibt sich allerdings durch das Auftreten von Elektronendichte ( $\rho_{000} = 47.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) im Ursprung der Elementarzelle (Lage 3a, vgl. Abbildung 5.68). Diese Atomlage ist verzerrt oktaedrisch von Anionen umgeben (vgl. Abbildung 5.69) und ist in reinem  $K_2In_{12}Se_{19}$  nicht besetzt.

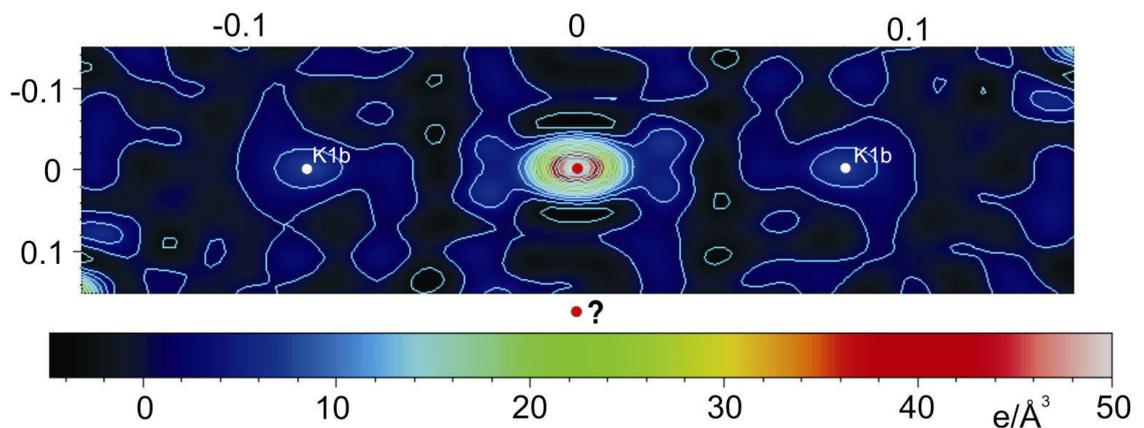


Abbildung 5.68: Fourierkarte von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  mit Elektronendichte im Ursprung der Elementarzelle.

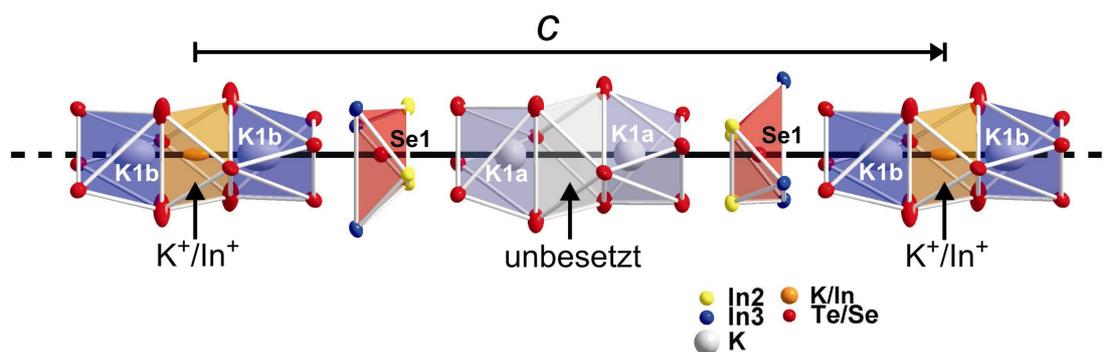
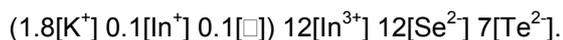


Abbildung 5.69: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  (Stab). Im Gegensatz zu  $K_2In_{12}Se_{19}$  sind die verzerrt oktaedrischen Lücken zwischen den  $K1bX_6$ -Metaprismen besetzt ( $K^+/In^+$ ). Dagegen bleibt die Lücke zwischen den  $K1aX_6$ -Metaprismen wie bei  $K_2In_{12}Se_{19}$  unbesetzt ( $X = Se/Te$ ).

Bei Berücksichtigung dieser Elektronendichte in der Verfeinerung mit dem Atomformfaktor für Kalium resultiert eine deutliche Überbesetzung ( $sof(K2) = 1.38(2)$ ) bei gleichzeitiger Unterbesetzung von K1b (Lage 6c). K1a ist dagegen mit  $sof(K1a) = 1.02(2)$  im Rahmen der dreifachen Standardabweichung vollbesetzt (Lage 6c).

Die deutliche Überbesetzung der Lage 3a (K2) lässt auf eine  $K^+/In^+$ -Mischbesetzung schließen. Aus der entsprechenden Gruppenverfeinerung ist möglich und es resultiert eine Mischbesetzung von  $sof(K^+/In^+) = 0.79(1)/0.21(1)$  bei nur marginaler Änderung der Besetzungen aller weiteren Lagen.

Für die Zusammensetzung des Mischkristalls ergibt sich in gemischtvalenter Formulierung:



Die Ergebnisse dieser Verfeinerung sind im Anhang zusammengestellt (Tabelle 8.23, Tabelle 8.24 und Tabelle 8.25).

Möglicherweise sind die Unterbesetzung und die Mischbesetzung lediglich das Artefakt einer Mittelung ist. Diese Frage konnte bisher nicht abschließend geklärt werden.

#### 5.11.2.5 Verifikation des Strukturmodells

Zur Verifikation des verfeinerten Strukturmodells von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  wurde auf Basis der Einkristallstrukturdaten ein Pulverdiffraktogramm berechnet und einem entsprechenden gemessenen Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung sowohl der Reflexlagen als auch der Reflexintensitäten bestätigen die Richtigkeit des Strukturmodells.

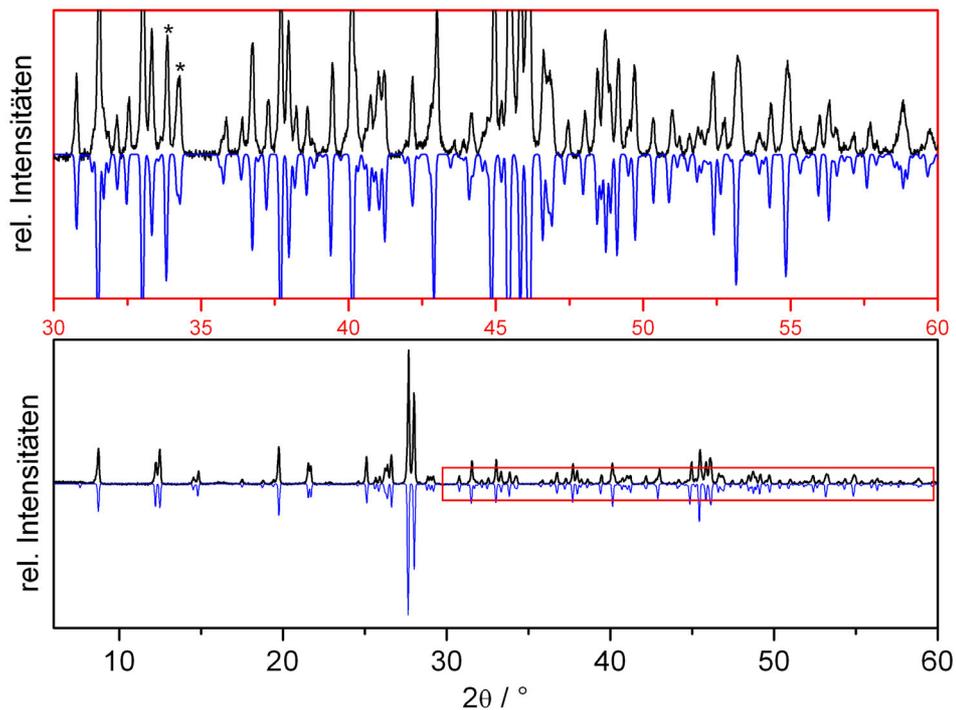


Abbildung 5.70: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  (schwarz) im Vergleich mit einem auf Basis der Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm. Reflexe höherer Winkel (roter Rahmen) sind im oberen Diffraktogramm vergrößert dargestellt (\*: Überstruktureffekte).

#### 5.11.2.6 Rekonstruktion des reziproken Raumes.

Von primärem Interesse bei der röntgenographischen Untersuchung der Mischkristalle  $K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$  war die Frage, ob entsprechend der reinen Selenverbindung diffuse Intensitäten (Ringe) in den Beugungsbildern auftreten. Wie bereits unter *Strukturlösung und Verfeinerung* erwähnt, werden in Projektionen des reziproken Raumes (RECIPE [64]) keine derartigen Anomalien beobachtet. Zur Verifikation dieser Ergebnisse wurden aus den Röntgenbeugungsdaten reziproke Ebenen analog klassischer Buerger-Präzessions-Aufnahmen simuliert (SPACE [65]). Der komplette Satz ist im Anhang 8.12 zusammengestellt. In Abbildung 5.71 ist exemplarisch die reziproke  $hk1$ -Ebene von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  dargestellt. Im Gegensatz zu der vergleichbaren reziproken Ebene in  $K_2In_{12}Se_{19}$  (s. Abbildung 5.13) werden auf den Positionen  $hkl$ :  $-h + k + l = 3n$  und  $l = 2n + 1$  keine diffusen Intensitäten sondern ausschließlich scharfe Braggreflexe beobachtet.

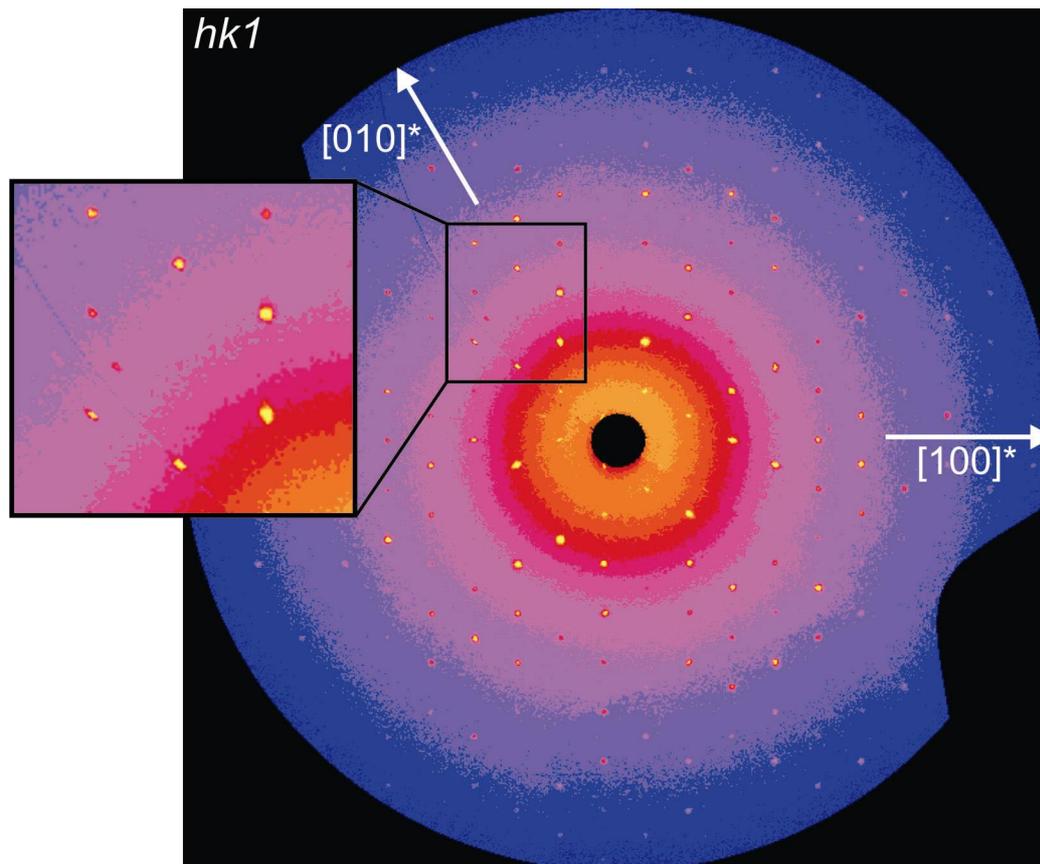


Abbildung 5.71: Rekonstruierte reziproke  $hk1$ -Ebene von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  (SPACE [65]). Es treten im Beugungsbild ausschließlich scharfe Braggreflexe auf.

#### 5.11.2.7 Strukturbeschreibung von $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$

Der Mischkristall  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr. 148, HEXAGONAL AXES) mit Gitterkonstanten, die einer entlang  $[001]$  verdoppelten Elementarzelle von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (gemittelte Struktur, Modell A) gleichen (vgl. Tabelle 5.15). Die etwas größeren Werte für die Gitterkonstanten ergeben sich erwartungsgemäß aus der Substitution kleinerer Selen- durch größere Tellur-Atome.

Tabelle 5.15: Vergleich der Gitterkonstanten von  $K_2In_{12}Se_{19}$  und  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$ .

	$K_2In_{12}Se_{19}$ : Zelle I	$K_2In_{12}Se_{19}$ : Zelle II	$K_2In_{12}Se_{12}Te_7$
$a / \text{Å}$	13.8501(5)	13.855(2)	14.1702(5)
$c / \text{Å}$	17.5875(7)	35.171(7)	35.883(2)
$V / \text{Å}^3$	2921.7(2)	5847.0(2)	6239.9(5)

Die Kristallstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}Te_7$  entspricht nahezu dem Strukturmodell B (vgl. Abbildung 5.78), das als mögliche geordnete Ausordnungsvariante der gemittelten Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  in

Kapitel 5.8.5 diskutiert wurde.

In Abbildung 5.72 sind die charakteristischen Polyedersäulen des Mischkristalls und von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Strukturmodell B, bei dem die Lagen In2b und In3a vollständig durch In-Atome besetzt sind) gegenübergestellt (vgl. Abbildung 5.72). Bis auf die zusätzliche Besetzung der Lage 3a (Verfeinerung als  $K^+$  oder  $K^+/In^+$ -Mischbesetzung) ist die gegenseitige Anordnung der Atome beider Strukturen identisch.

Daher kann auch die Gesamtstruktur von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  mit relativ zueinander verschobenen (entlang [001]) identischen Polyedersäulen beschrieben werden. Die Zusammensetzung einer Polyedersäule aus charakteristischen Strukturfragmenten (Ringe eckenverknüpfter  $InX_4$ -Tetraeder,  $KX_6$ -Metaprismen, Fragmente eckenverknüpfter  $In(2/3)X_4$ -Tetraeder,  $X = Se/Te$ ) ist in Abbildung 5.73 beschrieben. Den Aufbau der Gesamtstruktur zeigt Abbildung 5.74. Ausgewählte Abstände sind in Tabelle 5.17 aufgelistet.

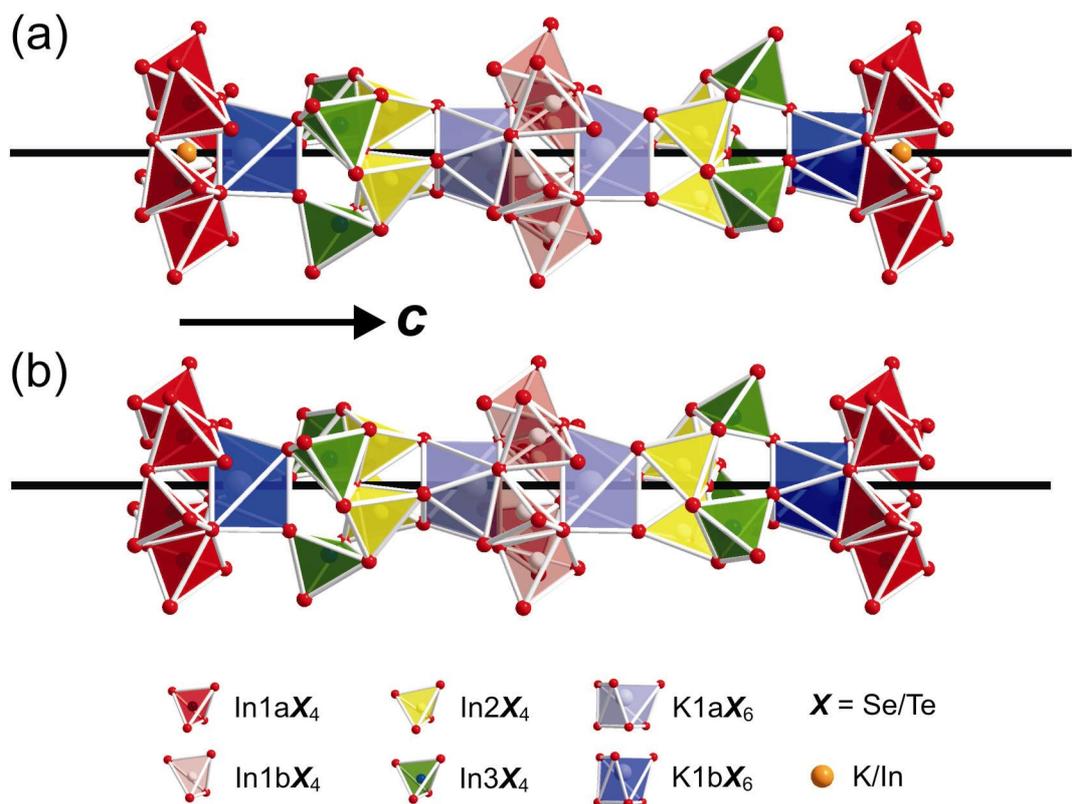


Abbildung 5.72: Vergleich der strukturaufbauenden Polyedersäulen in  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  (a) und  $K_2In_{12}Se_{19}$  (geordnetes Strukturmodell B) (b). Bis auf die zusätzlich besetzten Metaprismen im Falle des Mischkristalls ( $K^+$  oder  $K^+/In^+$ ) sind die beiden Strukturen identisch.

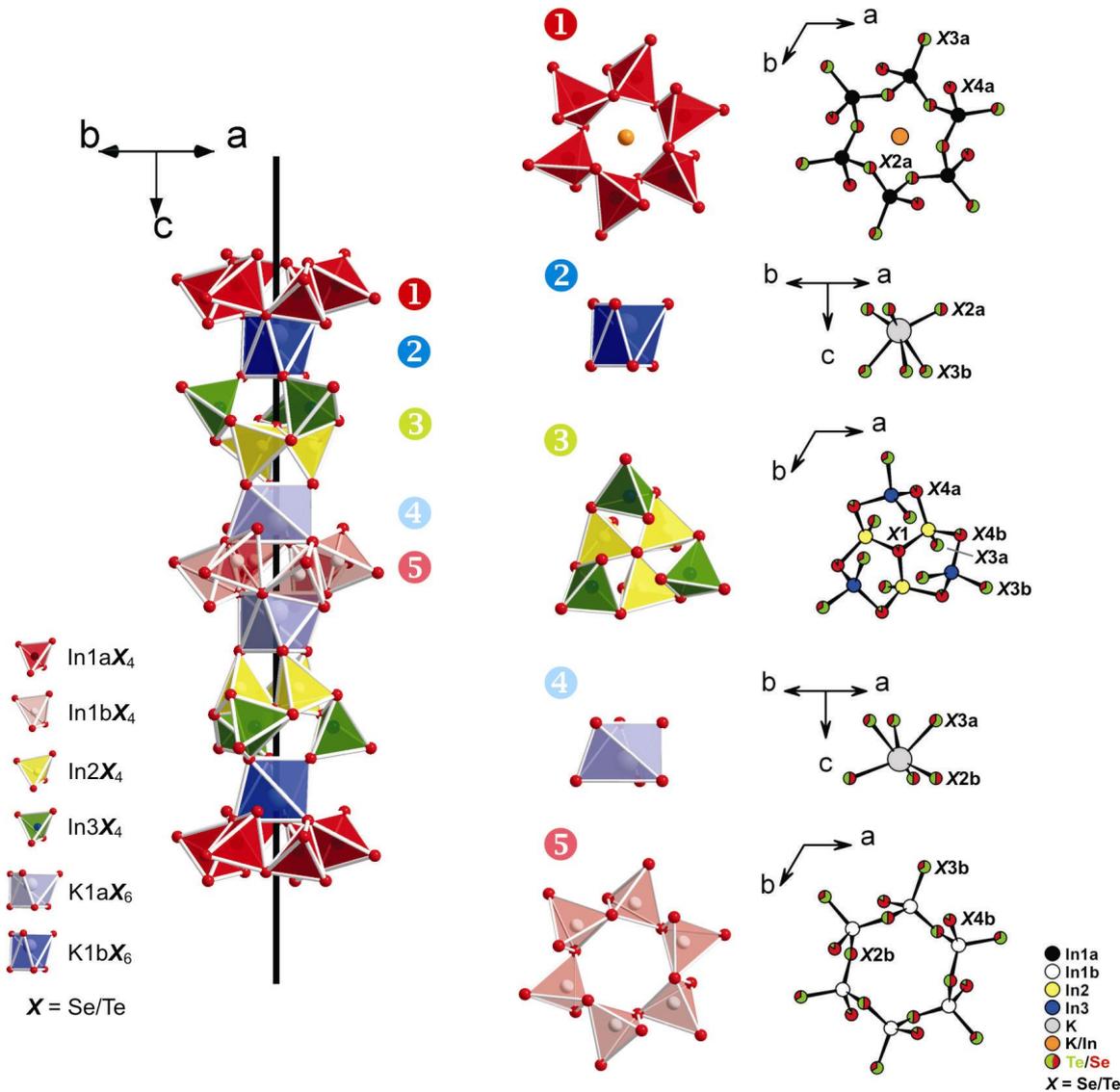


Abbildung 5.73: Die Gesamtstruktur von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  aufbauende Polyedersäule mit den charakteristischen Strukturfragmenten in Polyederdarstellung und Kugel-Stab-Modell, wobei letzteres die Se/Te-Atome als Sekordiagramme mit der jeweiligen Se/Te-Mischbesetzung darstellt. 1 Ring eckenverknüpfter  $In1aX_4$ -Tetraeder, 2  $K1bX_6$ -Metaprisma, 3 Fragment eckenverknüpfte  $(In2/In3)X_4$ -Tetraeder, 4  $K1aX_6$ -Metaprisma, 5 Ring eckenverknüpfter  $In1bX_4$ -Tetraeder ( $X = Se/Te$ ).

Der Unterschied zur gemittelten Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  zeigt sich, neben der Se/Te-Mischbesetzung (vgl. Tabelle 5.16), in erster Linie in dem Strukturfragment aus eckenverknüpften  $In(2/3)X_4$ -Polyedern.

Dieses tritt an die Stelle des in der gemittelten Struktur als „sternförmiges Gebilde „flächenverknüpfter“  $InSe_4$ -Tetraeder“ bezeichneten Strukturfragments der fehlgeordneten  $In2$ - und  $In3$ -Atome und resultiert aus der Ausordnung (Strukturmodell B:  $sof(In2b, In3a) = 1$ ) der

fehlgeordneten Indium-Lagen (vgl. Abbildung 5.75).

Tabelle 5.16: Se/Te-Mischbesetzung in  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$ .

Atom		Wyck.	sof	
Se	Te		Se	Te
Se1	Te1	6c	0.93(2)	0.07(2)
Se2a	Te2a	18f	0.51(1)	0.49(1)
Se2b	Te2b	18f	0.51(1)	0.49(1)
Se3a	Te3a	18f	0.40(1)	0.60(1)
Se3b	Te3b	18f	0.33(1)	0.67(1)
Se4a	Te4a	18f	0.919(9)	0.081(9)
Se4b	Te4b	18f	0.83(1)	0.17(1)

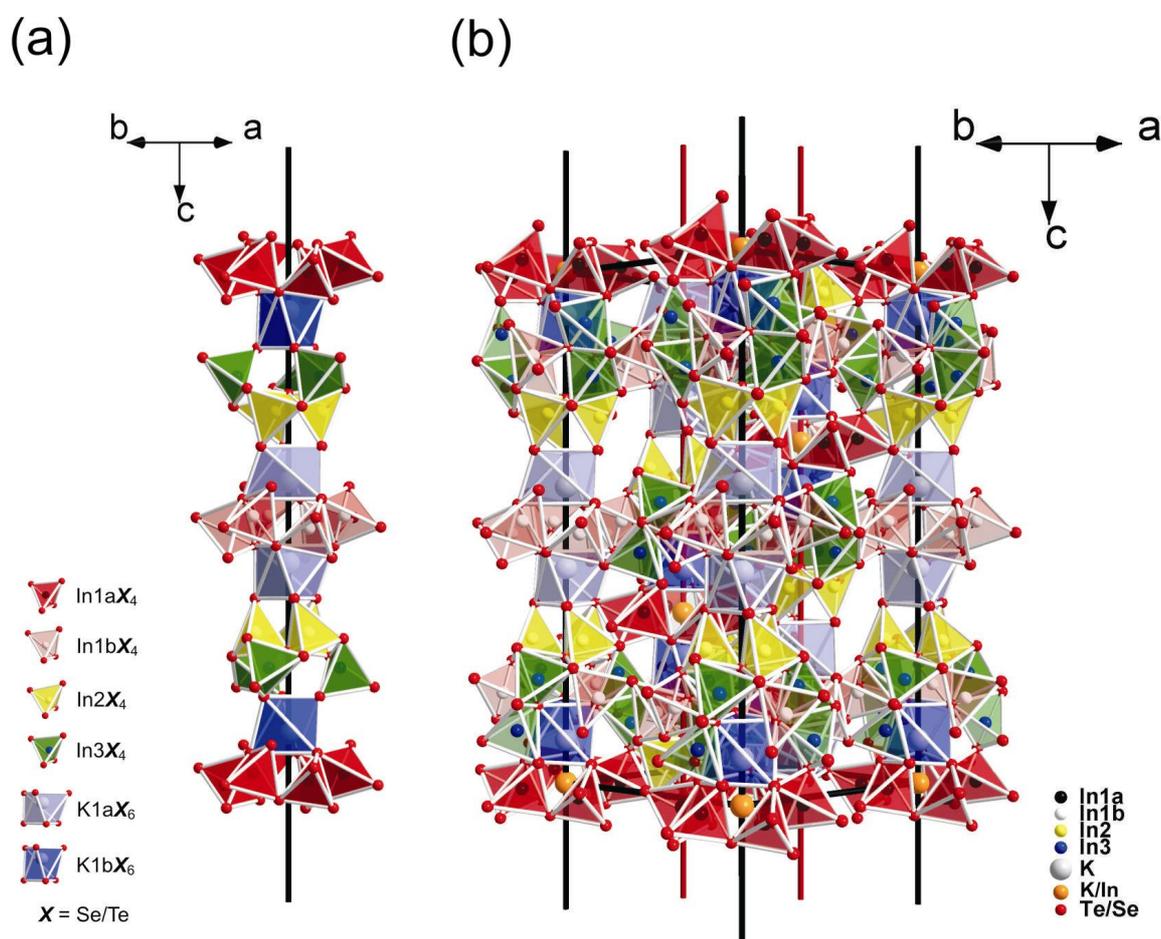


Abbildung 5.74: Die Kristallstruktur des Mischkristalls  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  kann entsprechend  $K_2In_{12}Se_{19}$  aus entlang  $[001]$  gegeneinander verschobenen identischen Polyedersäulen vollständig aufgebaut werden. (a) Einzelne Polyedersäule aus InSe<sub>4</sub>-Tetraedern und KSe<sub>6</sub>-Metasprismen, (b) perspektivische Projektion der Gesamtstruktur entlang  $[110]$ .

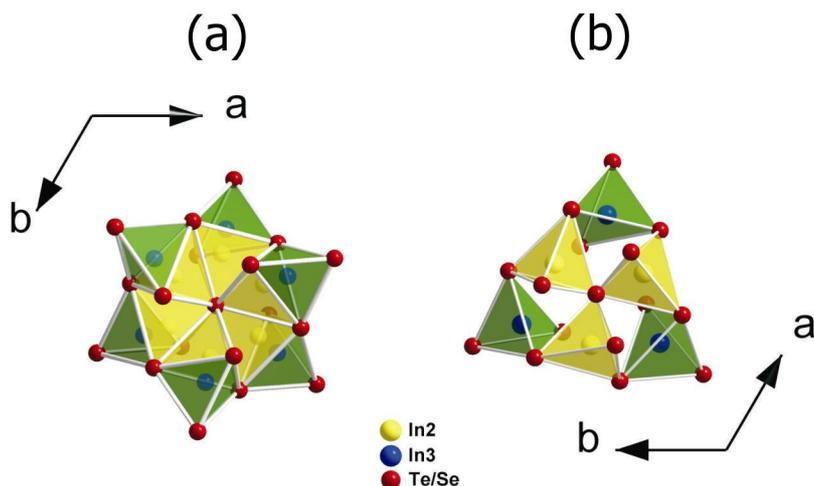


Abbildung 5.75: Sternförmiges Gebilde „flächenverknüpfter“  $InSe_4$ -Tetraeder der fehlgeordneten In2- und In3-Atome ( $sof(In2/3) = 0.5$ ) der gemittelten Struktur (a). Strukturfragment aus eckenverknüpften  $In(2/3)X_4$ -Polyedern ( $X = Se, Te; sof(In2/3) = 1$ ) in  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  (b).

Ein eingehender Vergleich aller Atompositionen von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  mit den entsprechenden Positionen der entlang [001] verdoppelten Elementarzelle der gemittelten Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  weist auf lokale Verzerrungen in der Struktur des Mischkristalls. Insbesondere im Falle der Lagen X2a und X3b ( $X = Se$  oder  $Se/Te$ ) treten deutliche Abweichungen auf (vgl. Abbildung 5.76).

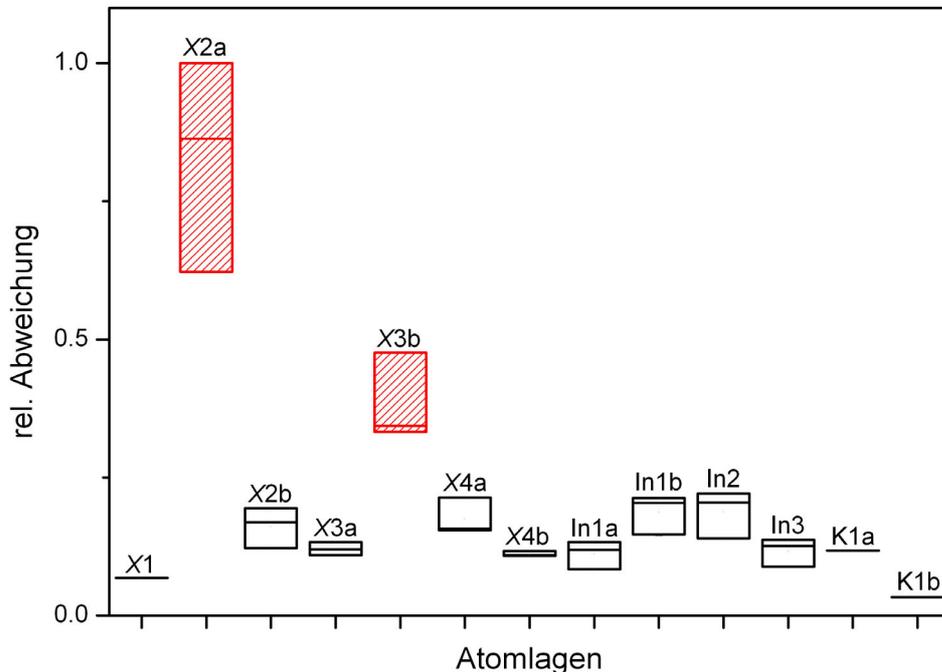


Abbildung 5.76: Zur Verdeutlichung der Abweichungen der  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$ -Atompositionen von denjenigen in  $K_2In_{12}Se_{19}$  (entlang [001] verdoppelte Elementarzelle) wurde der Betrag der Differenzvektoren vergleichbarer Atomkoordinaten gebildet und der entsprechende Bereich der resultierenden relativen Werte als Säule dargestellt. Die Atomlagen der Atome X2a und X3b zeigen hierbei die größte relative Abweichung. ( $X = Se$  oder  $Se/Te$ ).

Die kürzesten In-In-Abstände benachbarter Stäbe in  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  sind mit  $d_{In3a-In3a} = 3.655 \text{ \AA}$  größer als entsprechende Abstände innerhalb der Antiphasendomänen von  $K_2In_{12}Se_{19}$  ( $d_{Inter1}(B_{In3a}B_{In3a}) = 3.540 \text{ \AA}$ ) und kleiner als entsprechende Abstände an den Antiphasengrenzen von  $K_2In_{12}Se_{19}$  ( $d_{Inter1}(B_{In3a}C_{In2a}) = 4.027 \text{ \AA}$ ) (vgl. ).

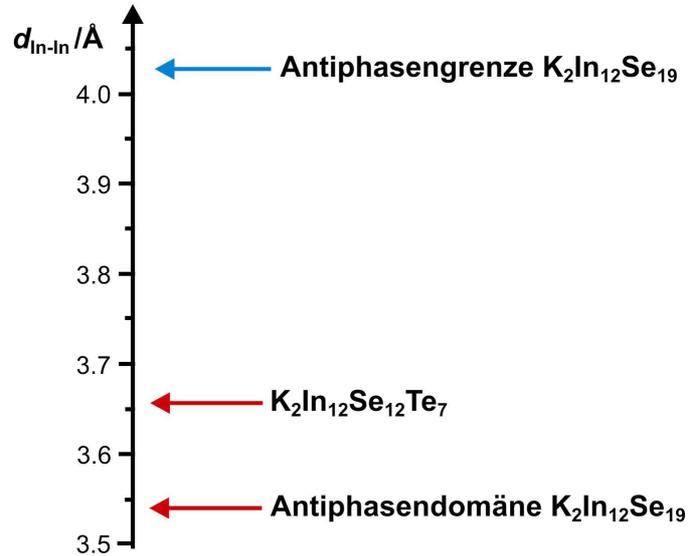


Abbildung 5.77: Vergleich der kürzesten In-In-Abstände benachbarter Stäbe in  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  und  $K_2In_{12}Se_{19}$  (APD und APG).

Tabelle 5.17: Ausgewählte interatomare Abstände /Å in  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$ 

Atom1—Atom2	Abstand /Å	Atom1—Atom2	Abstand /Å
In1A—Se2A Te2A <sup>i</sup>	2.659(1)	K1B—Se2A Te2A <sup>xii</sup>	3.11(2)
In1A—Se2A Te2A	2.671(1)	K1B—Se2A Te2A	3.11(2)
In1A—Te3A Se3A <sup>ii</sup>	2.6811(9)	K1B—Se2A Te2A <sup>xiii</sup>	3.11(2)
In1A—Se4A Te4A	2.707(1)	K1B—Te3B Se3B	3.49(2)
	∅ 2.680	K1B—Te3B Se3B <sup>xii</sup>	3.49(2)
		K1B—Te3B Se3B <sup>xiii</sup>	3.49(2)
In1A—K2	3.9510(6)		∅ 3.30
In1B—Se2B Te2B <sup>iii</sup>	2.631(1)	K1B—K2	3.01(3)
In1B—Se2B Te2B	2.651(1)		
In1B—Se4B Te4B <sup>iii</sup>	2.690(1)	K2—K1B <sup>xiv</sup>	3.01(3)
In1B—Te3B Se3B	2.8115(9)	K2—Se2A Te2A	3.241(1)
	∅ 2.696	K2—Se2A Te2A <sup>xiv</sup>	3.241(1)
		K2—Se2A Te2A <sup>xii</sup>	3.241(1)
In2—Se4A Te4A	2.617(1)	K2—Se2A Te2A <sup>xiii</sup>	3.241(1)
In2—Te3A Se3A <sup>iv</sup>	2.652(1)	K2—Se2A Te2A <sup>xv</sup>	3.241(1)
In2—Se1 Te1	2.665(1)	K2—Se2A Te2A <sup>i</sup>	3.241(1)
In2—Se4B Te4B <sup>v</sup>	2.675(1)		∅ 3.241
	∅ 2.652	Se1 Te1—In2 <sup>v</sup>	2.665(1)
		Se1 Te1—In2 <sup>xvi</sup>	2.666(1)
In3—Se4A Te4A	2.622(1)	Se2A Te2A—In1A <sup>xv</sup>	2.659(1)
In3—Se4B Te4B	2.626(1)	Se2B Te2B—In1B <sup>xvii</sup>	2.631(1)
In3—Te3B Se3B <sup>vi</sup>	2.762(1)	Te3A Se3A—In2 <sup>xviii</sup>	2.652(1)
In3—Te3B Se3B	2.7698(9)	Te3A Se3A—In1A <sup>xix</sup>	2.6811(9)
	∅ 2.695	Te3A Se3A—K1A <sup>xx</sup>	3.534(6)
		Te3B Se3B—In3 <sup>vi</sup>	2.762(1)
K1A—Se2B Te2B <sup>vii</sup>	3.511(3)	Se4B Te4B—In2 <sup>xvi</sup>	2.675(1)
K1A—Se2B Te2B <sup>viii</sup>	3.511(3)	Se4B Te4B—In1B <sup>xvii</sup>	2.690(1)
K1A—Se2B Te2B	3.511(3)		
K1A—Te3A Se3A <sup>ix</sup>	3.534(6)		
K1A—Te3A Se3A <sup>x</sup>	3.534(6)		
K1A—Te3A Se3A <sup>xi</sup>	3.534(6)		
	∅ 3.523		

(i) y, -x+y, -z; (ii) 1-x+y, 1-x, -1+z; (iii)  $^{-1/3+y, 1/3-x+y, 1/3-z}$ ; (iv) x, y, -1+z;  
(v) 1-y, x-y, z; (vi)  $^{2/3-x, 1/3-y, 1/3-z}$ ; (vii) -x+y, 1-x, z; (viii) 1-y, 1+x-y, z;  
(ix)  $^{-1/3+x, 1/3+y, -2/3+z}$ ; (x)  $^{2/3-y, 1/3+x-y, -2/3+z}$ ; (xi)  $^{2/3-x+y, 1/3-x, -2/3+z}$ ; (xii) -y, x-y, z;  
(xiii) -x+y, -x, z; (xiv) -x, -y, -z; (xv) x-y, x, -z; (xvi) 1-x+y, 1-x, z;  
(xvii)  $^{2/3+x-y, 1/3+x, 1/3-z}$ ; (xviii) x, y, 1+z; (xix) 1-y, x-y, 1+z; (xx)  $^{1/3+x, -1/3+y, 2/3+z}$ .

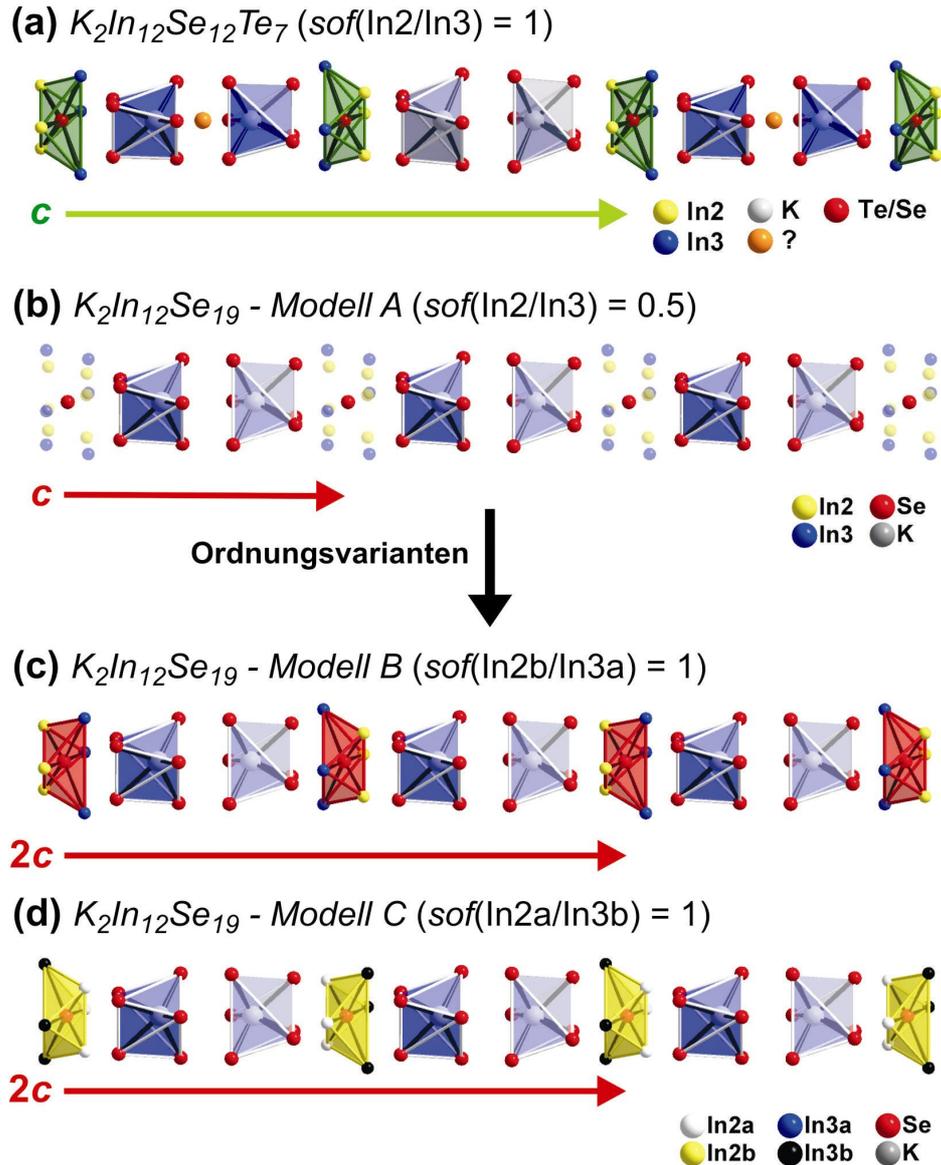


Abbildung 5.78: Die beiden geordneten Strukturmodelle B (c) und C (d) von  $K_2In_{12}Se_{19}$  sind identisch, aber bezüglich eines gemeinsamen Ursprungs relativ zueinander verschoben. Aus der Strukturlösung und Verfeinerung des Mischkristalls (a) resultiert nur zufällig eine Elementarzelle mit gleichem Ursprung wie im Falle des Strukturmodells B. Folglich wird auch die gleiche Ausordnung auf die Lagen In2b und In3a beobachtet.

#### 5.11.2.8 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$

Entsprechend den röntgenographischen Untersuchungen werden auch in Feinbereichsbeugungsdiagrammen von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  keine diffusen Intensitäten (SAED: charakteristische Reflexdoppel) sondern scharfe Überstrukturreflexe an den Positionen  $hkl$  mit  $-h+k+l = 3n$  und  $l = 2n + 1$  beobachtet (vgl. Abbildung 5.79a).

Hochaufgelöste Aufnahmen (HRTEM) zeigen allerdings, dass in der Realstruktur von

$K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  ebenfalls *Antiphasendomänen* existieren (vgl. Abbildung 5.79b/b<sub>2</sub>). Die hier beobachteten Antiphasendomänen überschreiten jedoch bei weitem die bei  $K_2In_{12}Se_{19}$  beobachteten Abmessungen, so dass die Überstrukturreflexe ein konventionelles Profil besitzen (vgl. Abbildung 5.79a<sub>1</sub>). Zum Vergleich ist eine Fouriertransformation (FFT) einer Antiphasengrenze mit Antiphasendomänen geringer Ausdehnung dem beobachteten Reflexprofil eines Überstrukturreflexes gegenübergestellt. Das resultierende Reflexdoppel ist in Abbildung 5.79b<sub>1</sub> dargestellt.

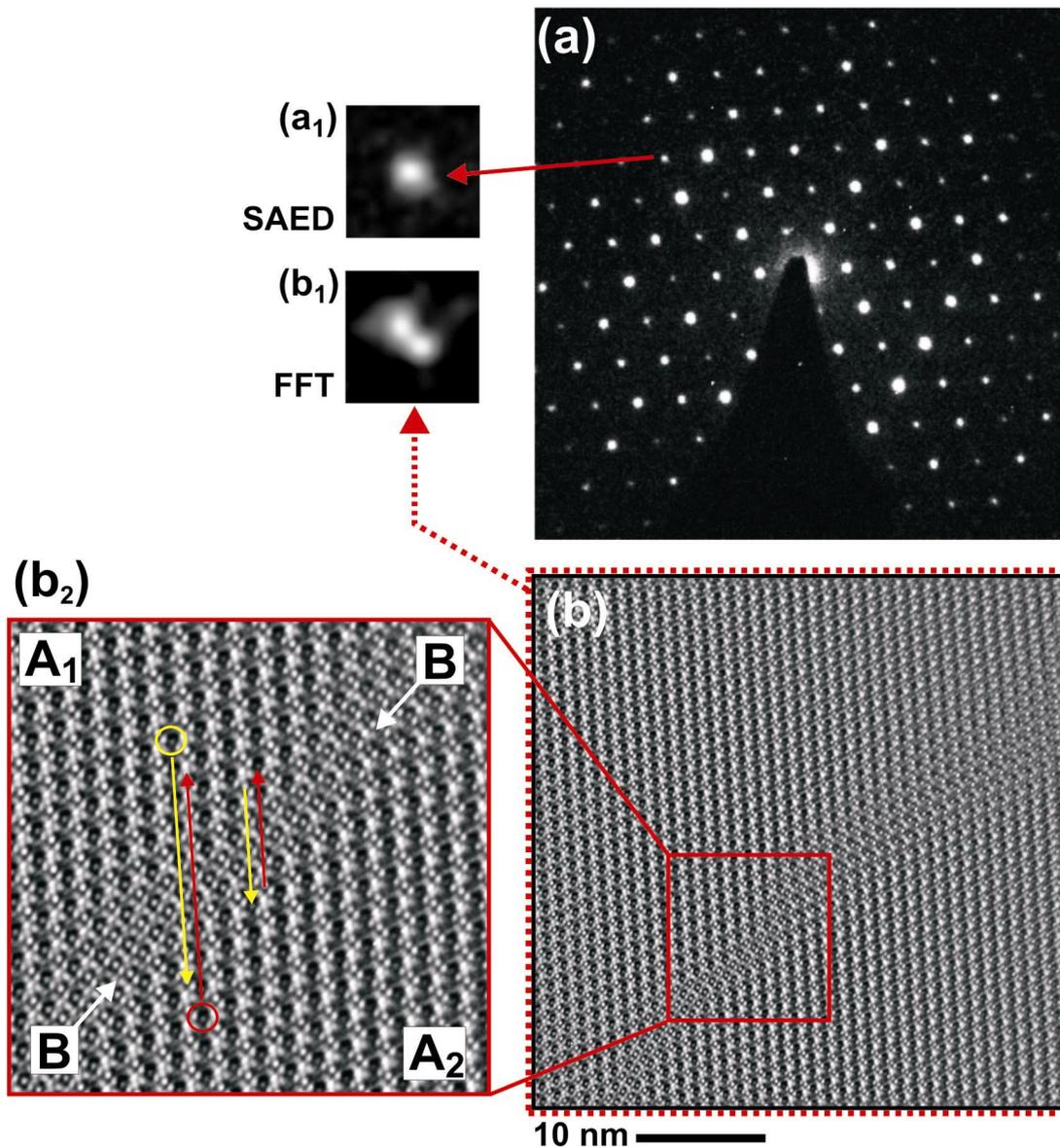


Abbildung 5.79: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$ . (a) Feinbereichsbeugungsdiagramm mit Überstrukturreflexen, (a<sub>1</sub>) vergrößerter Ausschnitt des Feinbereichsbeugungsdiagramms (ein Überstrukturreflex), (b) HRTEM (Zonenachsenorientierung:  $[\bar{1}11]$ ) mit Antiphasengrenze, (b<sub>1</sub>) vergrößerter Ausschnitt der Fouriertransformierten, (b<sub>2</sub>) vergrößerter Ausschnitt der hochaufgelösten Aufnahme mit Kennzeichnung der Antiphasengrenze B und der relativen Verschiebung der Antiphasendomänen A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> (gelbe und rote Pfeile).

### 5.11.2.9 Diskussion

Aus Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen resultiert für die Kristallstruktur von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  eine scheinbar geordnete Struktur entsprechend einer postulierten Ausordnungsvariante von  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Aus der Wahl des Ursprungs ergibt sich eine Übereinstimmung mit dem Strukturmodell B. Die Struktur des Mischkristalls ist allerdings nicht isotyp zu der geordneten Struktur, da neben den in  $K_2In_{12}Se_{19}$  durch  $M^+$  besetzten Lücken weitere verzerrt oktaedrische Lücken (Metaprismen) durch  $K^+$  oder  $K^+/In^+$  besetzt sind. Inwieweit diese Besetzung zusätzlicher metaprisatischer Lücken tatsächlich der Realität entspricht, muss noch geklärt werden, da die beobachtete Elektronendichte auch das Artefakt einer Mittelung sein könnte.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (SAED und HRTEM) zeigen, dass in der Realstruktur von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  ebenfalls Antiphasendomänen existieren, deren Abmessungen allerdings die in  $K_2In_{12}Se_{19}$  beobachteten bei weitem überschreiten. Aus diesem Grund treten nur Überstrukturreflexe mit konventionellem Reflexprofil auf und es werden keine diffusen Intensitäten beobachtet.

Die Beschreibung der Kristallstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  im Sinne einer Wirt-Gast-Struktur, bei der identische Stäbe in eine Gerüststruktur eingeschoben sind, kann auch im Falle des Mischkristalls zur Diskussion herangezogen werden. Eine Analyse der interatomaren Abstände von  $K_2In_{12}Se_{19}$  zeigte, dass in einem vollständig geordneten Kristall ein ungewöhnlich kurzer Indium-Indium-Abstand auftritt, der durch die Bildung einer Domänengrenze deutlich entspannt wird. Bei dem partiell durch Tellur substituierten Kristall werden bestimmte Selenpositionen stärker durch Tellur populiert. Dies führt zu einer lokalen Verzerrung (vgl. Abbildung 5.76) der Kristallstruktur und ebenfalls zu einer Entspannung des Indium-Indium-Abstandes (vgl. Abbildung 5.77), so dass eine Ausbildung von Antiphasengrenzen erschwert und eine dreidimensional periodische Anordnung der Stäbe günstiger wird.

### 5.11.3 Die Mischkristallreihe $K_{2-x}Tl_xIn_{12}Se_{19}$

Neben einer Substitution von Se-Atomen durch Tellur (Anionenteilstruktur), gelang auch ein partieller Austausch von Kalium durch Thallium (Kationenteilstruktur) in  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Die Präparation der Mischkristalle erfolgte entsprechend der in Kapitel 5.3 beschriebenen Präparationsmethode. Thallium wurde unter Schutzgas elementar eingesetzt.

Die Pulverdiffraktogramme der Mischkristalle sind in Abbildung 5.80 zusammengefasst. Ebenso wie bei den  $K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$  - Mischkristallen und bei den in Kapitel 5.8.5 diskutierten geordneten Strukturmodellen B/C werden entsprechende Überstrukturreflexe beobachtet. Eine Indizierung der Diffraktogramme ist möglich und es resultieren die in Tabelle 5.18 zusammengestellten

Gitterparameter. Die  $c$ -Gitterkonstante ist erwartungsgemäß gegenüber der gemittelten Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  verdoppelt. Entsprechend der Vegardschen Regel [87] zeigen die Gitterparameter mit steigendem Substitutionsgrad eine nahezu lineare Abhängigkeit (vgl. Abbildung 5.81).

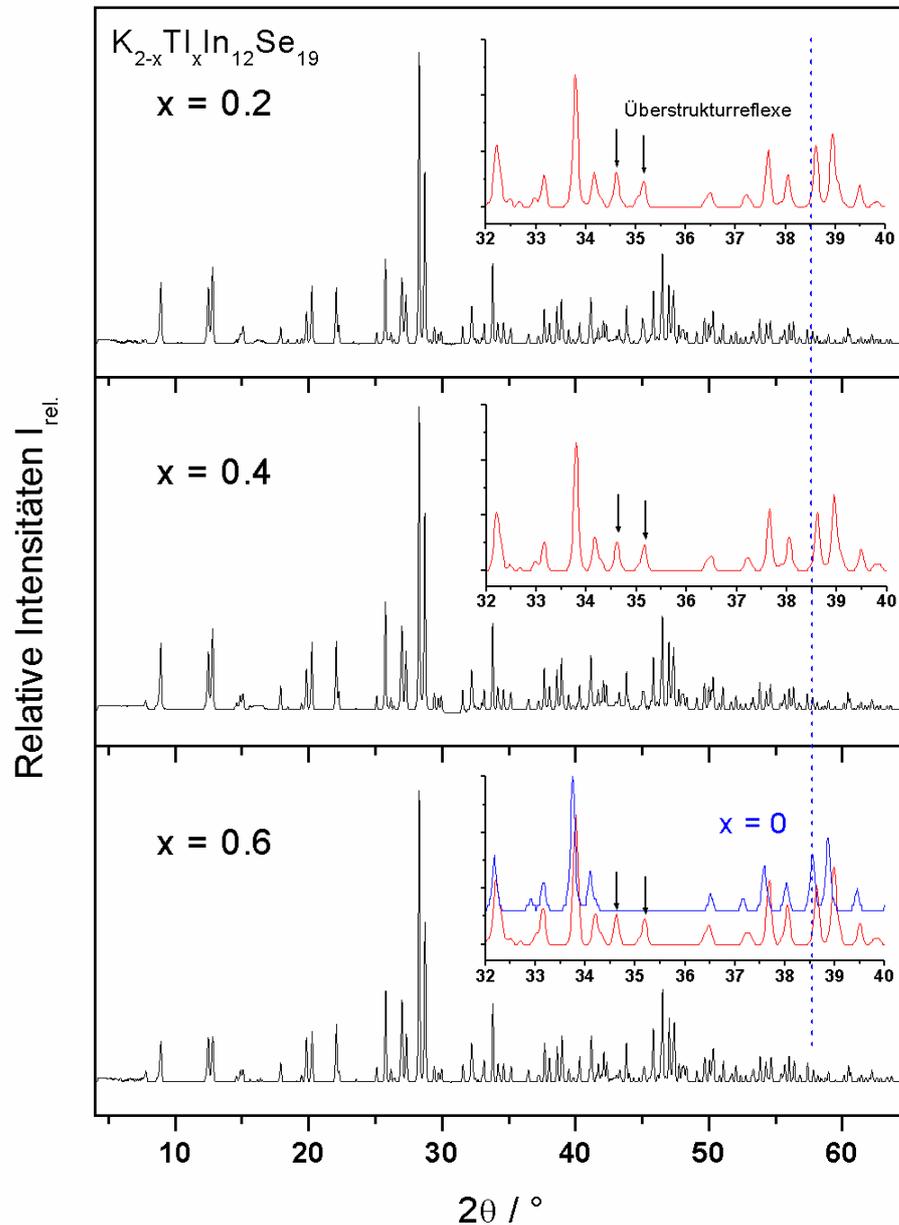
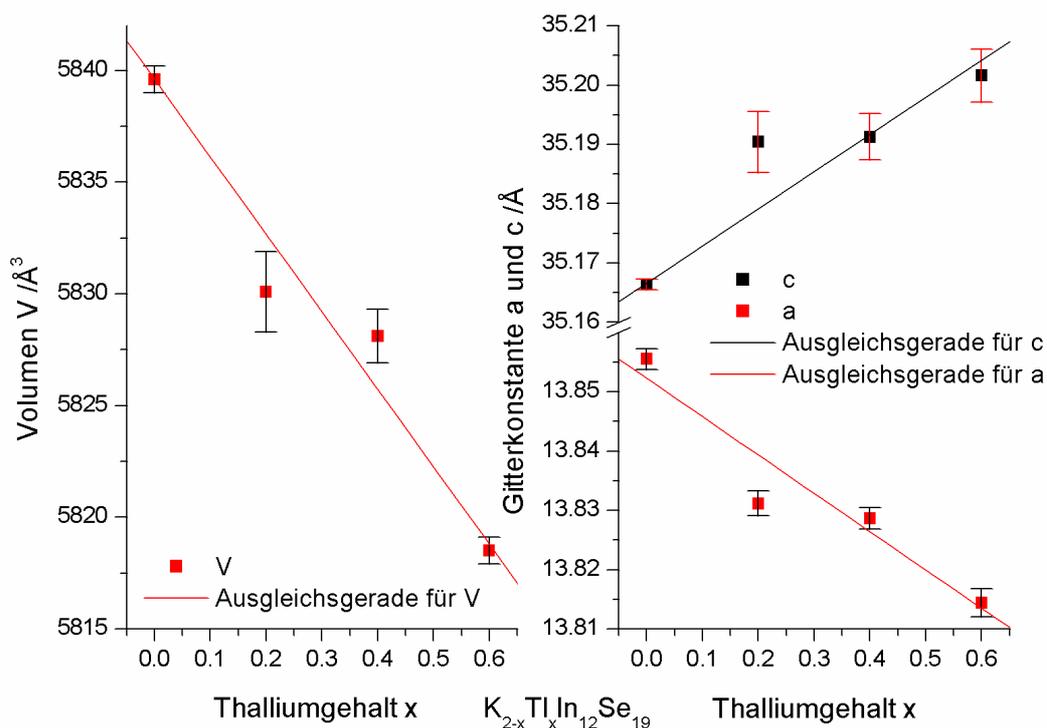


Abbildung 5.80: Pulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe  $K_{2-x}Tl_xIn_{12}Se_{19}$  ( $x = 0.2$ ,  $x = 0.4$ ,  $x = 0.6$ ). Im Gegensatz zur gemittelten Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  ( $x = 0$ ) treten in den Diffraktogrammen Überstrukturereflexe entsprechend der geordneten Strukturmodelle B/C auf (Pulverdiffraktometer SIEMENS D5000,  $CuK\alpha$ ).

Tabelle 5.18: Verfeinerte Gitterparameter der Mischkristalle  $K_{2-x}Tl_xIn_{12}Se_{19}$ .

$K_{2-x}Tl_xIn_{12}Se_{19}$	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
$x = 0$	13.8555(6)	17.5832(9)/35.1664(3)	2919.8(2)/5839.6(2))
$x = 0.2$	13.8312(7)	35.190(2)	5830.1(6)
$x = 0.4$	13.8287(9)	35.191(1)	5828.1(4)
$x = 0.6$	13.8144(8)	35.202(2)	5818.5(2)

Abbildung 5.81: Lineare Abhängigkeit der Gitterparameter ( $a$ ,  $c$  und  $V$ ) gegenüber dem Substitutionsgrad.

Aus einem Ansatz mit der Bruttozusammensetzung „ $K_{1.6}Tl_{0.4}In_{12}Se_{19}$ “ konnte ein Einkristall separiert und mit dem Flächendetektor-Einkreis-Diffraktometer vermessen werden. Alle relevanten Messparameter sind in Tabelle 8.26 zusammengefasst. Eine Analyse der Reflexintensitäten im reziproken Raum (RECIPE [64], SPACE [65]) ergab keine Hinweise auf diffuse Intensitäten. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte anhand der Lagen von 8000 Reflexen unter Festsetzung einer *trigonalen* Metrik. Reflexsymmetrie und -statistik (N(Z)-Test) sowie systematische Auslöschungen deuten auf die zentrosymmetrische Raumgruppe  $R\bar{3}$ . Das unter Anwendung direkter Methoden gefundene Strukturmodell wurde mittels sukzessiver Fourier-Synthesen und Least-Squares-Verfahren (volle Matrix) unter Verwendung von Atomformfaktoren für neutrale Atome verfeinert. Während der Verfeinerung wurde eine Mischbesetzung K/Tl zugrunde gelegt und anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt.

Das Ergebnis des letzten Verfeinerungszyklus ist in Tabelle 8.26 wiedergegeben. Die Lage- und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sowie die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 8.27 und Tabelle 8.28 (Anhang) zusammengestellt.

Aus der Verfeinerung ergibt sich für den untersuchten Mischkristall die Zusammensetzung  $K_{1.28}Tl_{0.72}In_{12}Se_{19}$  (K2 wurde nicht berücksichtigt). Auch in diesem Fall tritt wie bei  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  im Bereich des Ursprungs der Elementarzelle Elektronendichte auf, die im Gegensatz zu  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  zwei Maxima aufweist (vgl. Abbildung 5.82). Aus der Verfeinerung der Elektronendichte mit dem Atomformfaktor für Kalium resultiert eine deutliche Unterbesetzung dieser Lage ( $sof(K2) = 0.226(4)$ ) und ein physikalisch nicht sinnvoller Abstand zwischen zwei K2-Atomen. Auch hier konnte bisher nicht abschließend geklärt werden, ob K2 das Artefakt einer Mittelung ist.

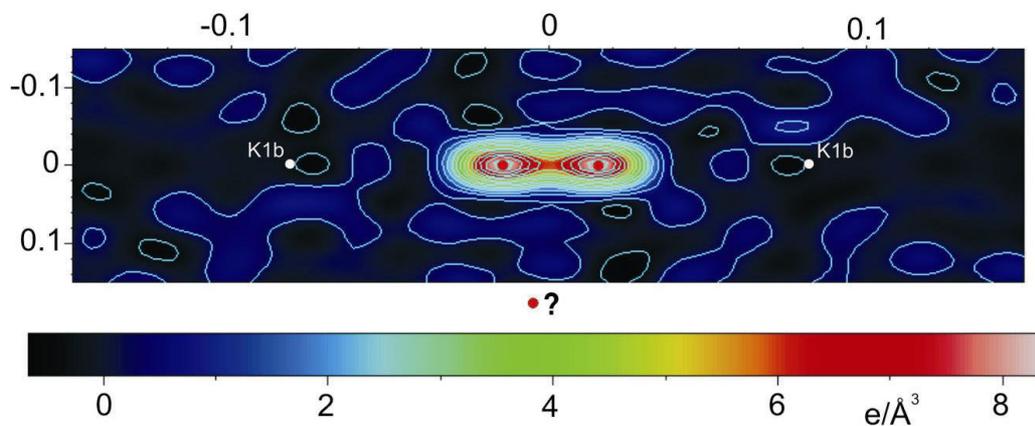


Abbildung 5.82: Differenzfourierkarte von  $K_{1.28}Tl_{0.72}In_{12}Se_{19}$  bei Vernachlässigung von K2 in der Strukturverfeinerung.

Die Kristallstruktur von  $K_{1.28}Tl_{0.72}In_{12}Se_{19}$  entspricht nahezu der von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$ . Ebenso wie bei  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  sind die in  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Strukturmodell B/C) unbesetzten verzerrt oktaedrischen Lücken durch K2 besetzt (s. Abbildung 5.83).

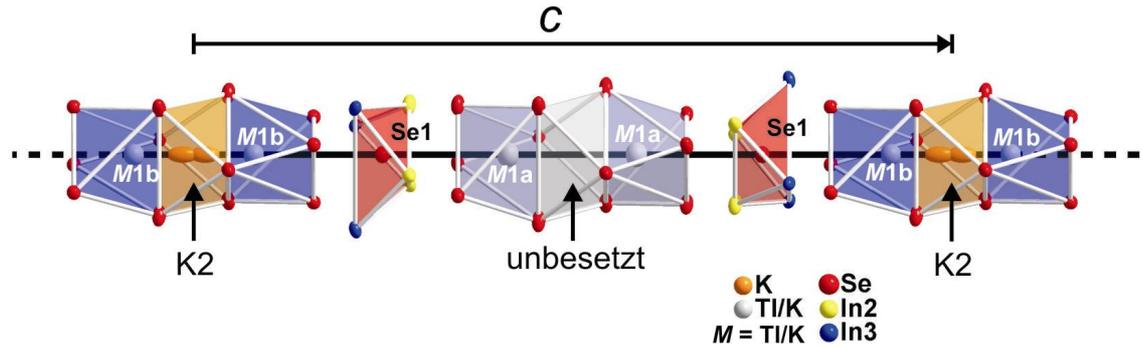


Abbildung 5.83: Strukturausschnitt aus der Kristallstruktur von  $K_{1.28}Tl_{0.72}In_{12}Se_{19}$  (Stab). Im Gegensatz zu  $K_2In_{12}Se_{19}$  ist die verzerrt oktaedrische Lücke zwischen zwei M1b-Metaprismen ( $M = K/Tl$ ) durch zwei K2-Atome mit physikalisch nicht sinnvollem Abstand besetzt. Die verzerrt oktaedrische Lücke zwischen zwei M1a-Metaprismen ist wie bei  $K_2In_{12}Se_{19}$  und  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  unbesetzt.

Damit tritt auch die in der gemittelten Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  beobachtete Fehlordnung der In2/In3-Lagen nicht auf. In2b und In3a sind vollständig durch In-Atome besetzt. Die Substitution von Kalium durch kleinere Thallium-Atome (vgl. abnehmende Gitterparameter) verzerrt die Anionenteilstruktur derart, dass die Ausbildung einer geordneten Strukturvariante begünstigt ist.

Hochaufgelöste transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (HRTEM) zeigen, dass auch in der Realstruktur von  $K_{1.28}Tl_{0.72}In_{12}Se_{19}$  Antiphasendomänen existieren, deren Abmessungen allerdings die bei  $K_2In_{12}Se_{19}$  beobachteten bei weitem überschreiten, so dass nur Überstrukturreflexe mit konventionellem Profil in den Beugungsbildern auftreten (vgl.  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$ ).

#### 5.11.4 Verwandte Verbindung: $In_4SSe_2Te_3$

Eine enge strukturelle Verwandtschaft zu  $K_2In_{12}Se_{19}$  zeigt die Verbindung  $In_4SSe_2Te_3$  [ 101]. Der Strukturanalyse von *Svensson et al.* folgend ist die Struktur von  $In_4SSe_2Te_3$  stark fehlgeordnet. Eigene Röntgenstrukturuntersuchungen an Einkristallen dieser Verbindung bestätigen diese Befunde. Die beobachtete Fehlordnung ist allerdings von anderer Art als diejenige, die bei der gemittelten Struktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$  beobachtet wird. Des Weiteren wird auch keine diffuse Streuung in Form von Ringen beobachtet. Vielmehr treten an entsprechender Position scharfe Überstrukturreflexe auf. Die Strukturverfeinerung belegt, dass die Indiumatome im Sinne des Strukturmodells B von  $K_2In_{12}Se_{19}$  geordnet sind. Die Stäbe sind allerdings wie die quaternären Verbindungen (Mischkristalle, s. o.) nicht geordnet. Die Ursache für die Fehlordnung in dieser gemittelten Struktur ist noch nicht geklärt.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die *Synthese*, die *Charakterisierung* und die *Strukturchemie* von anorganischen Festkörpern in den ternären Systemen *Alkalimetall-Indium-Chalkogen* berichtet, wobei die Strukturaufklärung den Mittelpunkt des Interesses bildete.

Methodisch standen neben der Präparation, röntgenographische (temperaturabhängige Einkristallstrukturanalysen und Pulverdiffraktometrie) und elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM: Mikroskopie, EDX und WDX; TEM: HRTEM, SAED, EDX) im Vordergrund.

Die umfangreichen TEM-Untersuchungen zur Analyse der Realstruktur wurden in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (Stuttgart) in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Dr. h.c. mult. A. Simon* von PD Dr. L. Kienle durchgeführt.

Die Grundlage der Synthesearbeiten bildete ein Konzept, das auf gemeinsamen Baugruppen einiger gemischtvalenter Alkalimetall-Indium-Chalkogen Verbindungen beruht („Baukastenprinzip“). Auf Basis dieses Konzeptes lässt sich die Anzahl möglicher Zusammensetzungen, die in diesen ternären Systemen im Prinzip unendlich groß ist, reduzieren und systematisieren.

Aus den Syntheseversuchen resultierten die Verbindungen  $MIn_3S_5$  ( $M = Rb, Cs$ ) und  $K_2In_{12}Se_{19}$ , die keine gemischte Valenz aufweisen und auf den ersten Blick, bezüglich ihrer Summenformeln, eher uninteressant erscheinen: beide Zusammensetzungen befinden sich auf den quasibinären Schnitten  $In_2Ch_3 - M_2Ch$  ( $M = \text{Alkalimetall}, Ch = \text{Chalkogen}$ ). Aufgrund außergewöhnlicher Realstrukturphänomene dieser Verbindungen, verlagerte sich der Schwerpunkt der Arbeit auf die Strukturaufklärung und Erforschung dieser Anomalien.

Die Realstrukturen beider Verbindungen besitzen keinen dreidimensional periodischen Aufbau. Die Abweichungen von einer periodischen Idealstruktur äußern sich in der Fehlordnung ausgedehnter Strukturfragmente im Sinne einer partiellen Ordnung. Für die Topologie der geordneten Struktureinheiten wurden Ebenen (Lamellen, 2D Ordnung) und Stäbe (1D Ordnung) ermittelt.

Die Arbeit ist in vier Teile gegliedert: Der *erste Teil* gibt einen Überblick über die bereits bekannten gemischtvalenten und „normalvalenten“ Alkalimetallchalkogenoindate. Des Weiteren wird das der Syntheseplanung zugrunde liegende Konzept vorgestellt. Im experimentellen Teil sind die Präparations- und Charakterisierungsmethoden beschrieben. Die Schwerpunkte im zweiten und dritten Teil bilden die *neuen Strukturtypen*  $MIn_3S_5$  bzw.  $K_2In_{12}Se_{19}$  sowie isotype und verwandte Verbindungen.

Die *Präparation* der Alkalimetallchalkogenoindate erfolgte in der Regel durch Wärmebehandlung homogenisierter Gemenge in evakuierten Quarzglasampullen, wobei die für die Umsetzung benötigten Edukte entscheidend für den präparativen Aufwand waren. Insbesondere die sehr reaktiven, schwereren Alkalimetalle Rubidium und Cäsium erwiesen sich in elementarer Form bei der Synthese als ungeeignet. Diese Schwierigkeiten konnten durch Anwendung der „Azidmethode“

umgangen werden, bei der sich die zunächst präparierten „Vorläuferverbindungen“  $\text{RbN}_3$  oder  $\text{CsN}_3$  im direkten Gemenge mit  $\text{In}$ ,  $\text{In}_x\text{S}_y$  und Chalkogen unter intermediärer Bildung von  $\text{Rb}$  bzw.  $\text{Cs}$  thermisch zersetzen. Bei der, offenbar durch  $\text{In}/\text{In}_x\text{S}_y/\text{Chalkogen}$  katalysierten (reine  $\text{Rb}$ - und  $\text{Cs}$ -Azide lassen sich nach unseren Untersuchungen unzersetzt schmelzen!), kontrollierten und gefahrlosen Zersetzung des Azids kann das Arbeiten mit elementarem Alkalimetall vermieden werden.

Die Verbindungen  $\text{MIn}_3\text{S}_5$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) konnten über dieses Verfahren erhalten werden. Die rot transparenten Festkörper repräsentieren neue ternäre Chalkogenide auf dem quasi-binären Schnitt  $\text{M}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) mit den binären Randphasen im molaren Verhältnis 1:3.  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  und  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  kristallisieren in einem neuen Strukturtyp (Raumgruppe:  $P2/m$ ,  $Z = 3$ ;  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$ :  $a = 12.372(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.7700(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.376(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.46(1) \text{ \AA}$ ;  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$ :  $a = 12.465(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.7909(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.502(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.46(1) \text{ \AA}$ ). Die fünf kristallographisch inäquivalenten Indiumatome sind zum Teil tetraedrisch, zum Teil oktaedrisch von Schwefelatomen koordiniert. Die ecken- und kantenverknüpften Oktaeder bilden Schichten senkrecht zu  $[10\bar{1}]$ , die Tetraeder eckenverknüpfte „Einer-Einfachketten“ entlang  $[101]$ . Zusammen bilden sie ein dreidimensionales Indium-Schwefel-Netzwerk mit zwei Arten von Kanälen entlang  $[010]$ , in denen die kristallographisch inäquivalenten Alkalimetallatome mit den Koordinationszahlen 9 und 10 in Form von entsprechenden Polyedersäulen lokalisiert sind.

Ein besonderer Aspekt dieser Verbindungen ist die nur wenig verzerrte gemeinsame kubisch dichteste Anordnung der Schwefel- und Alkalimetall-Atome.

Die Kristalle beider Verbindungen zeigen eine, mit diesem besonderen Strukturaspekt verknüpfte, systematische Verzwillingung. Das Zwillingsgesetz und die Atomanordnung an der Zwillingsgrenze wurden durch röntgenographische Einkristallstrukturuntersuchungen und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Orientierung benachbarter verzwillingter Bereiche mit einer Spiegelebene exakt senkrecht zu  $[20\bar{1}]$  konsistent ist, wobei in dem speziellen Fall von  $\text{MIn}_3\text{S}_5$  (Raumgruppe:  $P2/m$ ) zwischen einer Spiegelebene und einer dazu senkrecht verlaufenden zweizähligen Drehachse als Zwillingsselemente nicht unterschieden werden kann, da bei beiden Operationen in  $P2/m$  äquivalente Zonen generiert werden. Das Zwillingsselement führt zu einer nur schwach durchbrochenen *partiellen Pseudomeroedrie*, da keine niedrig indizierte Richtung genau senkrecht zu  $[20\bar{1}]$  existiert. Infolge der nicht meroedrischen Verzwillingung wurden in Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen charakteristische Reflexaufspaltungen beobachtet, die sich zum einen durch eine signifikante Aufspaltung der bei partieller Meroedrie superpositionierten Reflexe  $hkl$  mit  $h + l = 3n$ , zum anderen durch eine deutliche Variation der reziproken Abstände zwischen den vollständig separierten Reflexen der Individuen ( $hkl$  mit  $h + l \neq 3n$ ), äußerte.

Die beobachtete Verzwillingung ist polysynthetisch. Die alternierenden Zwillingslamellen sind in der Regel nur einige Nanometer dick, so dass es sich hierbei um eine *lamellare Nanostruktur* handelt.

Makroskopisch äußert sich die Verzwillingung in einer ausgeprägten Strukturierung der Kristalle.

Systematische Substitutionsversuche sollten klären, ob auf chemischem Wege die Verzwillingung dieser Verbindungen signifikant beeinflusst werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl ein Einbau von Hauptgruppenelementen ( $\text{CsIn}_{3-x}\text{Ga}_x\text{S}_5$ ,  $\text{CsIn}_3\text{S}_{5-x}\text{Se}_x$ ,  $\text{Rb}_{1-x}\text{Tl}_x\text{In}_3\text{S}_5$ ) als auch von Nebengruppenelementen ( $\text{RbIn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{S}_5$ ) möglich ist. Bereits eine geringe Substitution von Indium durch Chrom in  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  vermindert die Anzahl der Domänengrenzen in Kristallen dieser Verbindung drastisch. Ein vergleichbarer Effekt wird bei einem partiellen Einbau von Thallium in  $\text{RbIn}_3\text{S}_5$  beobachtet.

Der dritte Teil der Arbeit befasst sich eingehend mit  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  und verwandten Verbindungen.

$\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  repräsentiert im ternären System Kalium-Indium-Selen ein neues alkalimetallarmes Selenindat auf dem quasibinären Schnitt  $\text{K}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  mit den binären Randphasen im molaren Verhältnis 1:6. Die dunkelrote Verbindung kristallisiert in einem neuen Strukturtyp in Form von schön ausgebildeten, zum Teil millimetergroßen Kristallen. Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen belegen eine *partielle Ordnung* der Realstruktur, da neben Braggreflexen diffuse Ringe um  $hkl$  mit  $l = 2n + \frac{1}{2}$  (oder  $l = 2n+1$  im Falle einer Überstruktur mit verdoppelter Zelle  $c' = 2c$ ) auftreten. Die Achse der diffusen Ringe ist parallel zu  $[001]^*$ .

Eine konventionelle Strukturlösung unter Ausschluss diffuser Intensitäten führt zu einem gemittelten Strukturmodell (Modell A) mit trigonaler Metrik (Tieftemperaturphase:  $R\bar{3}$ ,  $a = 13.8501(5)$  Å;  $c = 17.5875(7)$  Å,  $Z = 3$ ). Die Indiumatome sind ausschließlich tetraedrisch, die Kaliumatome metaprismatisch (verzerrt oktaedrisch) von Selen umgeben. Zwei der drei kristallographisch inäquivalenten Indiumatome besetzen fehlgeordnet ( $\text{sof}(\text{In}) = 0.5$ ) die Zentren flächenverknüpfter  $\text{Se}_4$ -Tetraeder. Daraus resultieren für diese Indiumatome physikalisch nicht sinnvolle interatomare Abstände ( $d_{\text{In}_2-\text{In}_3} = 1.149(1)$  Å).

Die Anionenteilstruktur kann ausgehend von einem der vier kristallographisch inäquivalenten Anionen (Se1) beschrieben werden: Se1 zentriert annähernd ideale Ikosaeder aus Se3- und Se4-Atomen, die das Motiv einer kubisch dichtesten Packung bilden. Diese Ikosaeder werden durch größere Polyeder aus Se2-Atomen eingeschlossen, die am besten als eine Mischung aus Ikosaeder und Kuboktaeder beschrieben werden. Mit Hilfe dieser endohedralen Polyeder ( $(\text{Se1})@(\text{Se3}, \text{Se4})_{\text{Ikos.}}@(\text{Se2})_{\text{Ikos./Kubokt.}}$ ) lässt sich die gesamte Anionenteilstruktur ohne Durchdringung der Polyeder darstellen.

Durch hochaufgelöste Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung konnte gezeigt werden, dass selbst schön gewachsene Einkristalle in der Realstruktur stark uneinheitlich und aus unterschiedlich großen geordneten Domänen aufgebaut werden. Unter Vorgabe logischer strukturchemischer Randbedingungen konnten zwei Überstrukturmodelle (Modell B und C) abgeleitet werden, die sich nur durch eine Verschiebung relativ zueinander unterscheiden. Diese Verschiebung führt zur Ausbildung von Antiphasendomänen.

Die wesentlichen Charakteristika der Realstruktur konnten durch qualitative Simulation der diffusen Streuung analysiert werden. Ein wichtiger Aspekt ist die eindimensionale Ordnung der Kristalle, wobei das geordnete Strukturelement als Stab betrachtet werden kann. Durch Variation der Packung der Stäbe entsteht eine zweidimensionale Fehlordnung, auf der das Auftreten der diffusen Streuung basiert. Die Ursachen für die Ausbildung der Domänenstruktur der Kristalle konnten im Rahmen dieses Realstrukturmodells verstanden werden. Untersuchungen an Mischkristallen zeigten, dass die Domänenstruktur durch Substitution gezielt manipuliert werden kann und somit ein Zusammenhang zwischen Chemie und Realstruktur besteht.

## 7 Literaturverzeichnis

- 1 H.-J. Deiseroth, H. Pfeifer, A. Stupperich: Strukturchemie und Valenz von  $\text{In}_6\text{S}_7$ : Neubestimmung der Kristallstruktur. *Z. Kristallogr.* **1993**, 207, 45-52.
- 2 H. J. Deiseroth & H. D. Müller: Crystal Structures of Heptagallium Decatelluride,  $\text{Ga}_7\text{Te}_{10}$  and Heptaindium Decatelluride,  $\text{In}_7\text{Te}_{10}$ . *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 57-58.
- 3 H.-J. Deiseroth & R. Walther:  $\text{TlIn}_5\text{S}_6$ : Ein neues gemischtvalentes ternäres Chalkogenid und sein kristallchemisches Umfeld. *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 88-92.
- 4 H. J. Deiseroth & R. Walther: Ternäre Thallium-Indium-Sulfide: Eine Zusammenfassung. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 611-616.
- 5 H.-J. Deiseroth, C. Reiner:  $\text{KIn}_5\text{S}_6$  und  $\text{MIn}_5\text{S}_7$  (M = Na, K): Drei neue gemischtvalente Thioindate der Alkalimetalle und ihre kristallchemischen Beziehungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1839.
- 6 R. Walther & H. J. Deiseroth: Crystal structure of thallium pentaindium heptasulfide,  $\text{TlIn}_5\text{S}_7$  and thallium pentaindium heptaselenide,  $\text{TlIn}_5\text{Se}_7$ . *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 51-52.
- 7 R. Walther, H.-J. Deiseroth: Crystal structure of thallium triindium pentasulfid,  $\text{TlIn}_3\text{S}_5$ . *Z. Krist.* **1996**, 211, 49.
- 8 C. Reiner: Gemischtvalente Alkalimetallthioindate und Chalkogenide mit heteronuklearen Clustern der Tetrele und der Triele. *Dissertation*, Universität Siegen 1999.
- 9 J.H.C. Hogg & H.H. Sutherland: Indium Telluride. *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 2689-2690.
- 10 R. Walther & H.-J. Deiseroth: Redetermination of the Crystal Structure of Indium Monosulfide,  $\text{InS}$ . *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 360.
- 11 J. Rigoult & A. Rimsky: Refinement of the  $3R\gamma$  - Indium Monoselenide Structure Type. *Acta Crystallogr.* **1980**, B36, 916-918.
- 12 J. H. C. Hogg, W. J. Duffin: The Crystal Structure of  $\text{In}_6\text{S}_7$ . *Acta Crystallogr.* **1967**, A23, 111-118.
- 13 J. H. C. Hogg: The Crystal Structure of  $\text{In}_6\text{Se}_7$ . *Acta Crystallogr.* **1971**, B27, 1630-1634.
- 14 R. Walther & H. J. Deiseroth: Redetermination of the Crystal Structure of Hexaindium Heptaselenide,  $\text{In}_6\text{Se}_7$ . *Z. Kristallogr. NCS* **1995**, 210, 359-359.
- 15 J. H. C. Hogg, H. H. Sutherland, D. J. Williams: Crystallographic Evidence for the Existence of the Phases  $\text{In}_4\text{Se}_3$  and  $\text{In}_4\text{Te}_3$  which contain the Homonuclear Triatomic Cation  $(\text{In}_3)^{5+}$ . *Chem. Commun.* **1971**, 23, 1568-1569.
- 16 A. Likforman & J. Étienne: Structure cristalline de  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . *C. R. Acad. Sc. Paris* **1972**, 257(C), 1097-1200.
- 17 J. H. C. Hogg & H. H. Sutherland: The Crystal Structure of Tetraindium Tritelluride. *Acta Crystallogr.* **1973**, B29, 2483-2487.
- 18 L. I. Man, R. K. Karakhanyan, R. M. Imamov: Crystal Structure of Indium Telluride of Composition  $\text{In}_4\text{Te}_3$ . *Kristallografiya* **1974**, 19, 1166-1169. (*Sov. Phys. Crystallogr.* **1975**, 19, 725-726.)
- 19 U. Schwarz, H. Hillebrecht, H.-J. Deiseroth, R. Walther:  $\text{In}_4\text{Te}_3$  und  $\text{In}_4\text{Se}_3$ : Neubestimmung der Kristallstrukturen, druckabhängiges Verhalten und eine Bemerkung zur Nichtexistenz von  $\text{In}_4\text{S}_3$ . *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 342-347.
- 20 R. Walther: Beiträge zur Strukturchemie gemischtvalenter Chalkogenide mit Elementen der 3. Hauptgruppe. *Dissertation*, Universität Siegen 1996.
- 21 H. H. Sutherland, J. H. C. Hogg, P. D. Walton: Indium Polytelluride  $\text{In}_2\text{Te}_5$ . *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 2539-2541.
- 22 P. D. Walton, H. H. Sutherland, J. H. C. Hogg: Indium Polytelluride  $\text{In}_2\text{Te}_5(\text{II})$ . *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 41-45.
- 23 H. J. Deiseroth, P. Amann, H. Thurn: Die Pentatelluride  $\text{M}_2\text{Te}_5$  (M = Al, Ga, In):

- Polymorphie, Strukturbeziehungen und Homogenitätsbereiche. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 985-993.
- 24 P. Amann: Beiträge zur Strukturchemie der Pentatelluride von Aluminium, Gallium und Indium. *Dissertation*, Universität Stuttgart 1997.
- 25 R. Nesper & J. Curda:  $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$  – das erste Chalkogenid mit zweiwertigem Aluminium. *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 557-563.
- 26 M. Schlosser: Alkalimetallselenoindate. *Diplomarbeit*, Universität Siegen 1999.
- 27 K. Schubert, E. Dörre, E. Günzel: Kristallchemische Ergebnisse an Phasen aus B-Elementen. *Naturwissenschaften* **1954**, 41, 448.
- 28 C. Reiner, H.-J. Deiseroth, M. Schlosser, L. Kienle: Die neuen gemischtvalenten Chalkogenoindate  $\text{MIn}_7\text{X}_9$  (M = Rb, Cs; X = S, Se): Strukturchemie, Röntgen- und HRTEM-Untersuchungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 249-257.
- 29 F. Liebau: Die Systematik der Silicate. *Naturwiss.* **1962**, 49, 481-491.
- 30 B. Eisenmann, A. Hofmann, R. Zagler:  $\text{Na}_5\text{InTe}_4$  und  $\text{Na}_5\text{In}_2\text{Te}_6$  – Erste Beispiele für Nesosowie Ditelluro-verbrückte Inotelluro-indate. *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 8-14.
- 31 Z. Z. Kish, E. Yu. Peresh, V. B. Lazarev, E. E. Semrad: Systematics and the Rules of Variations in the Properties of  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ -Type Compounds. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1985**, 280(2), 398.
- 32 R. D. Shannon: Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751-767.; R. D. Shannon: Bond Distances in Sulfides and a Preliminary Table of Sulfide Crystal Radii. Structure and Bonding in Crystals, Vol. II, edit by M. O'Keefe & A. Navrotsky. *Academic Press* **1981**, 53-70.
- 33 W. Höhle, G. Kühn, H. Neumann: Die Kristallstruktur von  $\text{LiInSe}_2$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 161.
- 34 H. J. Beister, K. Syassen, W. Höhle, G. Kühn: Phasenumwandlungen von  $\text{LiInSe}_2$  unter Druck. *Z. Kristallogr.* **1989**, 186, 27.
- 35 W. Höhle, G. Kühn, H. Neumann: Die Kristallstruktur von  $\text{LiInTe}_2$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 532, 150.
- 36 R. Hoppe, W. Lidecke, F.-C. Frorath: Zur Kenntnis von  $\text{NaInS}_2$  und  $\text{NaInSe}_2$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 309, 49.
- 37 E. R. Franke & H. Schäfer: Zur Strukturchemie ternärer Telluride der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der 3. Hauptgruppe. *Z. Naturforsch.* **1972**, 27b, 1308.
- 38 C. K. Lowe-Ma, D. O. Kipp, T. A. Vanderah: On the Crystal Structure of  $\text{KInS}_2$ -I. *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 520.
- 39 K.-J. Range & G. Mahlberg: Hochdruckumwandlungen der Alkalithioindate  $\text{KInS}_2$ ,  $\text{RbInS}_2$  und  $\text{CsInS}_2$ . *Z. Naturforsch.* **1975**, 30b, 81.
- 40 B. Krebs: Thio- und Selenverbindungen von Hauptgruppenelementen – neue anorganische Oligomere und Polymere. *Angew. Chem.* **1983**, 95, 113.
- 41 H. Schubert & R. Hoppe: Zur Kenntnis der  $\text{RbInS}_2$ -Strukturfamilie. *Z. Naturforsch.* **1970**, 25b, 886.
- 42 S. S. Dhingra & R. C. Haushalter: One-dimensional Inorganic Polymers: Synthesis and Structural Characterization of the Main-Group Metal Polymers  $\text{K}_2\text{HgSnTe}_4$ ,  $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{HgSnTe}_4$ ,  $(\text{PhP}_4)\text{GeInTe}_4$  and  $\text{RbInTe}_2$ . *Chem. Mat.* **1994**, 6, 2376.
- 43 J. A. A. Ketelaar, W. H. t'Hart, M. Moerel, D. Polder: The Crystal Structure of  $\text{TlSe}$ , Thallous Thallic or Thallosic Selenide. *Z. Kristallogr.* **1939**, 101, 396-405.
- 44 D. Carré, M. P. Pardo: Structure de l'Octasulfure de Pentaïndium et de Potassium,  $\text{In}_5\text{KS}_8$ . *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 822-824.
- 45 H.-J. Deiseroth: Splitpositionen für Alkalimetallkationen in den Thioindaten  $\text{MIn}_5\text{S}_8$  (M = K, Rb, Cs) ?. *Z. Kristallogr.* **1986**, 177, 307-314.

- 46 L. Kienle, V. Duppel, A. Simon, H. J. Deiseroth: Ordnungsvarianten in ternären Chalkogeniden mit aufgefüllter  $\beta$ -Manganstruktur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 443-453.
- 47 L. Kienle: Chalkogenide mit aufgefüllter  $\beta$ -Manganstruktur. Überstrukturen, Symmetriebeziehungen, Ordnungsphänomene und Ionenleitung. *Dissertation*, Universität Siegen 1998.
- 48 H.-J. Deiseroth:  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$  und  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ , zwei neue Thioindate mit isolierten und verknüpften  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$  Anionen. *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 953.
- 49 B. Eisenmann, A. Hofmann: Crystal Structure of heptasodium catena-octaselenido-triindate(III),  $\text{Na}_7\text{In}_3\text{Se}_8$ . *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 159.
- 50 B. Eisenmann, A. Hofmann: Crystal structure of hexasodium di- $\mu$ -thio-bis(dithioindate),  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$ . *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 151.
- 51 B. Eisenmann, A. Hofmann: Crystal structure of pentasodium tetrathioindate(III),  $\text{Na}_5\text{InS}_4$ . *Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 169.
- 52 U. Zachwieja: Einkristallzüchtung und Strukturverfeinerung von  $\text{RbAu}$  und  $\text{CsAu}$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1095-1097.
- 53 J. Schlirf: Alkalimetallchalkogenotriole und Alkalimetallchalkogenotetrole. *Diplomarbeit*, Universität Siegen, 2000.
- 54 R. Suhrmann & K. Clusius: Über die Reindarstellung der Alkaliazide. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 152, 52-58.
- 55 Fa. Gatan: Digital Micrograph 2.5.
- 56 P. A. Stadelmann: EMS - a Software Package for Electron Diffraction Analysis and HREM Simulation in Materials Science. *Ultramicroscopy* **1987**, 21, 131.
- 57 STOE & CIE: VISUAL X<sup>POW</sup> – Powder Diffraction Software, Version 2.2, Darmstadt, **1994**.
- 58 STOE & CIE: WinX<sup>POW</sup> – Powder Diffraction Software, Version 1.08, Darmstadt, **2000**.
- 59 STOE & CIE: IPDS - Software, Version 2.93, Darmstadt, **1999**.
- 60 STOE & CIE: EXPOSE – Diffractometer Control, Darmstadt, **1999**.
- 61 STOE & CIE: DISPLAY – Representation of Images, **1999**.
- 62 STOE & CIE: INDEX – Assignment of Indices, Darmstadt, **1999**.
- 63 STOE & CIE: CELL – Orientation Matrix Operations, Darmstadt, **1999**.
- 64 STOE & CIE: RECIPE – Examination of Reciprocal Space, Darmstadt, **1999**.
- 65 STOE & CIE: SPACE – Sections of Reciprocal Space, Darmstadt, **1999**.
- 66 STOE & CIE: INTEGRATE – Integration of Reflections, Darmstadt, **1999**.
- 67 STOE & CIE: INDEX – Assignment of Indices, Darmstadt, **1999**.
- 68 W. Massa: Kristallstrukturbestimmung, 3. Auflage, Teubner, Stuttgart, 2002.
- 69 STOE & CIE: SELECT – Selection of Reflections, Darmstadt, **1999**.
- 70 STOE & CIE: PROFILE – Definition of Profile Function, Darmstadt, **1999**.
- 71 STOE & CIE: X-SHAPE 1.06 – Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Darmstadt, **1999**.
- 72 STOE & CIE: X-RED 1.19 – Data Reduction Program, Darmstadt, **1999**.
- 73 G. M. Sheldrick: SHELXS-97 – Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, **1997**.
- 74 G. M. Sheldrick: SHELXL-97 – Program for Structures Refinement, University of Göttingen, **1997**.
- 75 L. J. Farrugia: WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837-838.
- 76 Crystal Impact GbR: DIAMOND, Version 2.1e/3.0a, Bonn, **2001/2004**.
- 77 LINSEIS GmbH: TAWin - Datenauswertung für Windows, Version 2.18, Selb, **1993**.

- 78 H. J. Deiseroth, C. Reiner, M. Schlosser, L. Kienle:  $MIn_3S_5$  ( $M = Rb, Cs$ ), a New Structure Type based on a Joint ccp Arrangement of  $S^{2-}$  and  $M^+$ : Structure, Microstructure, and Twinning. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1641-1647.
- 79 L. Kienle & A. Simon: Polysynthetic Twinning in  $RbIn_3S_5$ . *J. Solid State Chem.* **2002**, 167, 214-225.
- 80 H. Arnold: Transformations in Crystallography, in: *International Tables for Crystallography, Vol. A*, T. Hahn (Editor), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht - Boston - London 1983, S. 69.
- 81 R. Hoppe: Über eine neue einfache Methode zur Berechnung von MADELUNG-Faktoren. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 283, 196-206; R. Hoppe: Über Madelungfaktoren. *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52; R. Hoppe: Die Koordinationszahl – ein „anorganisches Chamäleon“. *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7; R. Hoppe: The Madelung Part of the Lattice Energy, MAPLE, as a Guide in Crystal Chemistry, in: *Crystal Structure and chem. Bonding in Inorganic Chemistry: Proceedings of an International Symposium, Wageningen, 21-22 February 1974, The Netherlands*, Edited by C.J.M. Rooymans, A. Rabenau. Amsterdam, Oxford, North-Holland Publishing CO. ETC. 1975, S. 127.
- 82 R. Hoppe: Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). *Z. Krist.* **1979**, 150, 23-52.
- 83 R. Hoppe, R. Hübenthal: *MAPLE 4 – Program for the Calculation of MAPLE values*, University of Gießen, 1993.
- 84 G.A. Steigmann, H.H. Sutherland, J. Goodyear: The Crystal Structure of  $\beta$ - $In_2S_3$ . *Acta Cryst.* **1965**, 19, 967-971.
- 85 K. May: Die Kristallstruktur des Rubidium-Sulfids,  $Rb_2S$ . *Z. Krist.* **1963**, 94, 412-413.
- 86 J. Huster: Darstellung und Kristallstruktur der Alkaliithiochromate(III),  $ACr_5S_8$  ( $A = Cs, Rb, K$ ). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 447, 89-96.
- 87 L. Vegard: Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Z. Phys.* **1921**, 5, 17.
- 88 MICROSPEC: Programmpaket WDX-3PC.
- 89 The 230 Space Groups, in: *International Tables for Crystallography, Vol. A*, T. Hahn (Editor), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht - Boston - London 1983, S. 491.
- 90 Corel Cooperation: CORELDRAW – Version 11, Ottawa, Ontario, Canada 2002.
- 91 A. Pfitzner, H.D. Lutz: Redetermination of the crystal structure of  $\gamma$ - $In_2Se_3$  by twin crystal X-ray method. *J. Solid State Chem.* **1996**, 124, 305-308.
- 92 H. Jagodzinski, F. Frey: Disorder diffuse scattering of X-rays and neutrons, in: *International Tables for Crystallography. Vol. B*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht - Boston - London 1993, S. 392.
- 93 S.C. Mayo, T.R. Welberry, M. Brown, A. Tarr: Order and Disorder in *p*-Dialkylbenzene-Urea Inclusion Compounds. *J. Solid State Chem.* **1998**, 141, 437-451.
- 94 R. Forst, H. Boysen, F. Frey, H. Jagodzinski: Phase Transitions and Ordering in Urea Inclusion Compounds with *n*-Paraffins. *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, 47, 1089-1097.
- 95 K.D.M. Harris, A.R. George, J.M. Thomas: Predicting X-Ray Diffraction Intensity Distribution for One-dimensional Inclusion Compounds via Local Density Functional Calculations. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 2017-2021.
- 96 I.J. Shannon, K.D.M. Harris, A.J.O. Rennie, M.B. Webster: Theoretical Prediction of the Guest Periodicity of Alkane/Urea Inclusion Compounds. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 2023-2029.
- 97 T.R. Welberry: Diffuse X-ray scattering and strain effects in disordered crystals. *Acta Cryst.* **2001**, A57, 244-255.
- 98 Marc Schlosser, Christof Reiner, Hans-Jörg Deiseroth, Lorenz Kienle:  $K_2In_{12}Se_{19}$ , a Complex New Structure Type Based on Icosahedral Units of  $Se^{2-}$ . *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 9, 2241-2247.

- 99 L. Kienle & A. Simon: Microdomains and Diffuse Scattering in  $K_2In_{12}Se_{19}$ . *J. Solid State Chem.* **2001**, *161*, 385-395.
- 100 H. Bärnighausen: Group-Subgroup Relations between Space Groups: a Useful Tool in Crystal Chemistry. *Match* **1980**, *4*, 139-175.
- 101 C. Svensson & J. Albertson: X-Ray Study of Mixed Indium Chalkogenide  $In_{-2,01}X_3$  ( $X = S, Se, Te$ ): The Occurrence of Indium(I) in Indium(III) Chalcogenides. *J. Solid State Chem.* **1983**, *46*, 46-55.

# ANHANG

## 8 Anhang

### 8.1 Abkürzungen

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
APD	Antiphasendomäne
APG	Antiphasengrenze
ccp	cubic close packing (kubisch dichteste Packung)
CN	Coordination Number (Koordinationszahl)
ECoN	Effective Coordination Numbers (Effektive Koordinationszahlen)
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FFT	Fast Fourier Transformation
hcp	hexagonal close packing (hexagonal dichteste Packung)
HEV	Harnstoffeinschlussverbindungen
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
HT	Hochtemperatur
i-FFT	inverse Fast Fourier Transformation
IPDS	Imaging Plate Diffraction System
LRO	Long Range Order (langreichweitige Ordnung)
MAPLE	Madelung Part of Lattice Energy (Madelunganteil der Gitterenergie)
MeFIR	Mean Fictive Ionic Radii (Mittlere fiktive Ionenradien)
PD	Pulverdiffraktogramm
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SAED	Selected Area Electron Diffraction (Feinbereichsbeugung)
sof	site occupation factor (Besetzungsfaktor)
SRO	Short Range Order (kurzreichweitige Ordnung)

TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TT	Tiefemperatur
WDX	Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
XRPD	X-Ray Powder Diffraction
ZAO	Zonenachsenorientierung

## 8.2 Definitionen

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o|^2 - |\bar{F}_o|^2}{\sum |F_o|^2}$$

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$wR = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w \cdot (F_o^2)]^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{n - p}} \quad n = \text{Anzahl der Reflexe, } p = \text{Zahl der Parameter}$$

$$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0.01 \cdot u \cdot F_o^2)^2) \quad u = \text{Wichtungsfaktor}$$

$U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^j$ -Tensors.

$U^j$  der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form:

$$-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12} + \dots)$$

### 8.3 Strukturdaten von $\text{Rb}_{0.86}\text{Tl}_{0.14}\text{In}_3\text{S}_5$

Tabelle 8.1: Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung von  $\text{Rb}_{0.86}\text{Tl}_{0.14}\text{In}_3\text{S}_5$  (Raumtemperatur).

Summenformel, Pearson Symbol	<b><math>\text{Rb}_{0.86}\text{Tl}_{0.14}\text{In}_3\text{S}_5</math></b> , <i>mP27</i>
Molare Masse	$M = 605.6 \text{ g/mol}$
Temperatur	$T = 293(2) \text{ K}$
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Farbe	dunkel rot
Kristallgröße	0.20 mm × 0.20 mm × 0.18 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2/m</i> (Nr. 10)
Gitterkonstanten	$a = 12.319(2) \text{ \AA}$ $b = 3.7642(3) \text{ \AA}$ $c = 15.334(2) \text{ \AA}$ $\beta = 112.76(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 655.7(1) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 3$
Berechnete Dichte	$\rho = 4.610 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 16.503 \text{ mm}^{-1}$
Messgerät	STOE IPDS
$\varphi$ - Modus, Detektorabstand	Oszillation, $d = 50 \text{ mm}$
Belichtungszeit/Aufnahme	$t = 4 \text{ min}$
Messbereich ( $\varphi$ ), $\varphi$ - Inkrement	$-0.5^\circ \leq \varphi \leq 220.5^\circ$ , $1.3^\circ$
Messbereich ( $\theta$ )	$\theta_{\min} = 2.74^\circ$ bis $\theta_{\max} = 30.52^\circ$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$ , $-5 \leq k \leq 5$ , $-21 \leq l \leq 21$
Anzahl der gemessenen Reflexe	4641
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1697
Anzahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1321
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0.0713$
Vollständigkeit bis $\theta = 30.43^\circ$	73.8 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission	$T_{\min} = 0.1074$ , $T_{\max} = 0.1517$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Programm	SHELX-97/2
Daten / Restraints / Parameter	1697 / 0 / 90
GooF an $F^2$	0.982
$F(000)$	809
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0543$ , $wR_2 = 0.1573$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0700$ , $wR_2 = 0.1707$
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon = 0.0025(9)$
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -2.891 \text{ e/\AA}^3$ , $\rho_{\max} = 3.569 \text{ e/\AA}^3$

Tabelle 8.2: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$ ) und Besetzungsfaktoren von  $\text{Rb}_{0.86}\text{Tl}_{0.14}\text{In}_3\text{S}_5$  (Raumtemperatur).

Atom	Wyck.	x	y	z	sof	$U_{\text{eq}}$
In1	2n	0.17561(9)	½	0.16568(6)	1	0.0132(3)
In2	1h	½	0	½	1	0.0132(4)
In3	2m	0.4809(1)	½	0.28590(7)	1	0.0185(3)
In4	2n	0.77653(9)	0	0.27261(6)	1	0.0161(3)
In5	2m	0.88160(9)	0	0.07199(7)	1	0.0165(3)
S1	2m	0.2701(4)	½	0.1030(2)	0.96(2)	0.012(1)
S2	2n	0.5585(3)	0	0.2122(2)	1	0.0147(7)
S3	2m	0.0676(4)	0	0.2180(3)	1	0.0156(8)
S4	2m	0.6181(4)	½	0.4583(3)	1	0.0145(8)
S5	2n	0.7676(3)	0	0.1079(2)	1	0.0144(7)
S6	2m	0.8745(4)	½	0.3712(2)	1	0.0188(7)
S7	2n	0.3573(3)	½	0.3214(2)	0.95(2)	0.011(1)
S8	1b	0	0	0	1	0.023(1)
Tl1	1d	½	½	0	<b>0.11(1)</b>	0.070(2)
Tl2	2n	0.1394(2)	0	0.4265(1)	<b>0.148(8)</b>	0.0490(8)
Rb1	1d	½	½	0	<b>0.89(1)</b>	0.070(2)
Rb2	2n	0.1394(2)	½	0.4265(1)	<b>0.852(8)</b>	0.0490(8)

Tabelle 8.3: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{Å}^2$  von  $\text{Rb}_{0.86}\text{Tl}_{0.14}\text{In}_3\text{S}_5$  (Raumtemperatur).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
In1	0.0131(5)	0.0108(6)	0.0125(5)	0	0.0014(4)	0
In2	0.0181(7)	0.0112(8)	0.0098(5)	0	0.0051(5)	0
In3	0.0292(6)	0.0120(6)	0.0201(5)	0	0.0160(4)	0
In4	0.0184(5)	0.0135(6)	0.0147(5)	0	0.0045(4)	0
In5	0.0182(5)	0.0154(6)	0.0158(4)	0	0.0066(4)	0
S1	0.015(2)	0.012(2)	0.012(2)	0	0.007(1)	0
S2	0.017(2)	0.016(2)	0.016(1)	0	0.011(1)	0
S3	0.017(2)	0.011(2)	0.021(2)	0	0.011(1)	0
S4	0.013(2)	0.016(2)	0.016(1)	0	0.007(1)	0
S5	0.017(2)	0.017(2)	0.012(1)	0	0.009(1)	0
S6	0.024(2)	0.012(2)	0.015(1)	0	0.001(1)	0
S7	0.010(2)	0.014(2)	0.007(1)	0	0.002(1)	0
S8	0.019(3)	0.022(3)	0.016(2)	0	-0.004(2)	0
Tl1	0.077(3)	0.049(2)	0.050(2)	0	-0.013(2)	0
Tl2	0.044(1)	0.044(1)	0.056(1)	0	0.0155(9)	0
Rb1	0.077(3)	0.049(2)	0.050(2)	0	-0.013(2)	0
Rb2	0.044(1)	0.044(1)	0.056(1)	0	0.0155(9)	0

### 8.4 Strukturdaten von $\text{RbIn}_{2.9}\text{Cr}_{0.1}\text{S}_5$

Tabelle 8.4: Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung von  $\text{RbIn}_{2.9}\text{Cr}_{0.1}\text{S}_5$  (Raumtemperatur).

Summenformel, Pearson Symbol	<b><math>\text{RbIn}_{2.9}\text{Cr}_{0.1}\text{S}_5</math></b> , <i>mP27</i>
Molare Masse	$M = 583.95 \text{ g/mol}$
Temperatur	$T = 293(2) \text{ K}$
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Farbe	dunkel rot
Kristallgröße	$0.06 \text{ mm} \times 0.03 \text{ mm} \times 0.02 \text{ mm}$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>P2/m</i> (Nr. 10)
Gitterkonstanten	$a = 12.313(1) \text{ \AA}$ $b = 3.7575(3) \text{ \AA}$ $c = 15.261(2) \text{ \AA}$ $\beta = 112.85(1)^\circ$
Zellvolumen	$V = 650.7(1) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 3$
Berechnete Dichte	$\rho = 4.471 \text{ Mg/m}^3$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 14.452 \text{ mm}^{-1}$
Messgerät	STOE IPDS
$\varphi$ - Modus, Detektorabstand	Oszillation, $d = 50 \text{ mm}$
Belichtungszeit/Aufnahme	$t = 12 \text{ min}$
Messbereich ( $\varphi$ ), $\varphi$ - Inkrement	$-0.5^\circ \leq \varphi \leq 199.7^\circ$ , $1.3^\circ$
Messbereich ( $\theta$ )	$\theta_{\min} = 2.75^\circ$ bis $\theta_{\max} = 30.43^\circ$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$ , $-4 \leq k \leq 5$ , $-21 \leq l \leq 21$
Anzahl der gemessenen Reflexe	7843
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2204
Anzahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1448
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0.0662$
Vollständigkeit bis $\theta = 30.43^\circ$	97.3 %
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmission	$T_{\min} = 0.1147$ , $T_{\max} = 0.1830$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Programm	SHELX-97/2
Daten / Restraints / Parameter	2204 / 0 / 90
GooF an $F^2$	0.884
$F(000)$	785
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0388$ , $wR_2 = 0.0822$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0749$ , $wR_2 = 0.0918$
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon = 0.0000(2)$
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -2.216 \text{ e/\AA}^3$ , $\rho_{\max} = 4.121 \text{ e/\AA}^3$

Tabelle 8.5: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) und Besetzungsfaktoren von  $\text{RbIn}_{2.9}\text{Cr}_{0.1}\text{S}_5$  (Raumtemperatur).

Atom	Wyck.	X	y	z	sof	$U_{\text{eq}}$
Cr1	2n	0.17376(7)	½	0.16558(6)	<b>0.16</b>	0.0124(3)
In1	2n	0.17376(7)	½	0.16558(6)	<b>0.845(5)</b>	0.0124(3)
In2	1h	½	½	½	1	0.0129(2)
In3	2m	0.47699(8)	0	0.28399(6)	1	0.0179(2)
In4	2n	0.77427(7)	½	0.27208(6)	0.964(5)	0.0132(3)
In5	2m	0.88127(7)	0	0.07158(6)	1	0.0154(2)
S1	2m	0.2670(2)	0	0.1039(2)	1	0.0146(5)
S2	2n	0.5563(2)	½	0.2110(2)	1	0.0128(5)
S3	2m	1.0679(2)	0	0.2175 (2)	1	0.0148(5)
S4	2m	0.6161(2)	0	0.4569(2)	1	0.0139(5)
S5	2n	0.7668(2)	½	0.1070(2)	1	0.0142(5)
S6	2m	0.8738(2)	0	0.3712(2)	1	0.0160(5)
S7	2n	0.3536(2)	½	0.3197(2)	1	0.0145(5)
S8	1b	0	½	0	0.96(2)	0.020(2)
Rb1	1d	½	0	0	0.96(1)	0.0354(8)
Rb2	2n	0.1363(1)	½	0.4266(1)	0.917(7)	0.0314(5)

Tabelle 8.6: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $\text{RbIn}_{2.9}\text{Cr}_{0.1}\text{S}_5$  (Raumtemperatur).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Cr1	0.0123(4)	0.0093(5)	0.0138(4)	0	0.0031(3)	0
In1	0.0123(4)	0.0093(5)	0.0138(4)	0	0.0031(3)	0
In2	0.0179(5)	0.0093(6)	0.0132(5)	0	0.0078(4)	0
In3	0.0277(4)	0.0100(4)	0.0228(4)	0	0.0174(3)	0
In4	0.0149(4)	0.0098(4)	0.0149(4)	0	0.0057(3)	0
In5	0.0172(4)	0.0123(4)	0.0176(4)	0	0.0076(3)	0
S1	0.015(1)	0.015(1)	0.015(1)	0	0.007(1)	0
S2	0.015(1)	0.011(1)	0.014(1)	0	0.0082(9)	0
S3	0.016(1)	0.015(1)	0.015(1)	0	0.008(1)	0
S4	0.014(1)	0.012(1)	0.019(1)	0	0.010(1)	0
S5	0.018(1)	0.013(1)	0.014(1)	0	0.008(1)	0
S6	0.018(1)	0.013(1)	0.015(1)	0	0.004(1)	0
S7	0.016(1)	0.013 (1)	0.014(1)	0	0.006(1)	0
S8	0.019(2)	0.019(3)	0.016(2)	0	0.001(2)	0
Rb1	0.037(1)	0.033(1)	0.028(1)	0	0.0036(8)	0
Rb2	0.0224(7)	0.039(1)	0.0302(8)	0	0.0075(6)	0

### 8.5 Strukturdaten von $K_2In_{12}Se_{19}$ - Strukturmodell A' (Zelle II, RT)

Tabelle 8.7: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{eq}/\text{\AA}^2$ ) und Besetzungsfaktoren von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Zelle II, RT).

Atom	Wyck.	x	y	z	sof	$U_{eq}$
K1a	6c	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.2503(2)	0.99(3)	0.056(3)
K1b	6c	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.2504(2)	0.96(3)	0.050(3)
Se1	6c	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.08361(8)	0.98(1)	0.0251(8)
Se2a	18f	0.2466(2)	0.1838(1)	0.95466(4)	0.99(1)	0.0307(6)
Se2b	18f	0.4009(1)	0.9210(2)	0.21150(4)	1.00(1)	0.0324(6)
Se3a	18f	0.5101(1)	0.1415(1)	0.98626(4)	1	0.0300(6)
Se3b	18f	0.7035(1)	0.1812(1)	0.17763(4)	0.99(1)	0.0268(5)
Se4a	18f	0.3487(1)	0.2510(1)	0.06396(4)	1.00(1)	0.0215(5)
Se4b	18f	0.4322(1)	0.0137(1)	0.10029(4)	1.00(1)	0.0214(5)
In1a	18f	0.31563(8)	0.10867(8)	0.00723(3)	0.990(9)	0.0222(4)
In1b	18f	0.53876(8)	0.98232(8)	0.15732(3)	0.986(9)	0.0221(4)
In2a	18f	0.4720(3)	0.2178(3)	0.11734(9)	0.228(5)	0.012(1)
In2b	18f	0.5867(1)	0.1371(1)	0.04866(4)	0.746(8)	0.0307(6)
In3a	18f	0.3772(1)	0.1549(1)	0.12049(4)	0.757(8)	0.0266(5)
In3b	18f	0.5549(2)	0.0439(3)	0.04564(8)	0.242(5)	0.009(1)

Tabelle 8.8: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $K_2In_{12}Se_{19}$  (Zelle II, RT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K1a	0.060(4)	0.060(4)	0.047(5)	0	0	0.030(2)
K1b	0.051(3)	0.051(3)	0.049(5)	0	0	0.025(2)
Se1	0.027(1)	0.027(1)	0.022(1)	0	0	0.0134(5)
Se2a	0.053(1)	0.035(1)	0.0174(8)	-0.0006(6)	-0.0016(6)	0.0319(8)
Se2b	0.0222(9)	0.057(1)	0.0191(8)	-0.0018(6)	-0.0016(5)	0.0204(8)
Se3a	0.0253(8)	0.039(1)	0.0284(8)	0.0062(6)	0.0068(6)	0.0183(7)
Se3b	0.0243(8)	0.0239(8)	0.0308(9)	-0.0074(6)	-0.0027(6)	0.0108(6)
Se4a	0.0191(8)	0.0188(8)	0.0264(8)	-0.0030(5)	-0.0041(5)	0.0094(6)
Se4b	0.0187(7)	0.0195(8)	0.0272(8)	0.0025(5)	-0.0016(5)	0.0106(6)
In1a	0.0210(6)	0.0183(5)	0.0275(6)	0.0023(4)	-0.0003(4)	0.0100(4)
In1b	0.0184(5)	0.0217(6)	0.0275(6)	0.0006(4)	0.0031(4)	0.0110(4)
In2a <sup>37</sup>	0.030(3)	0.012(2)	0.001(2)	-0.005(1)	-0.005(1)	0.018(2)
In2b	0.0249(8)	0.045(1)	0.0258(8)	0.0037(6)	0.0003(5)	0.0198(7)
In3a <sup>37</sup>	0.0322(9)	0.0269(8)	0.0240(8)	0.0042(5)	0.0047(5)	0.0174(7)
In3b	0.003(2)	0.020(2)	0.002(2)	-0.009(1)	-0.002(1)	0.005(1)

<sup>37</sup> Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von In2a und In2b konnten im Falle dieser Messung nicht positiv bestimmt werden. Bei einer weiteren Einkristallstrukturuntersuchung an einem neuen Kristall  $K_2In_{12}Se_{19}$  wurde diese Unstimmigkeit nicht beobachtet (s. Anhang 8.7.1.2).

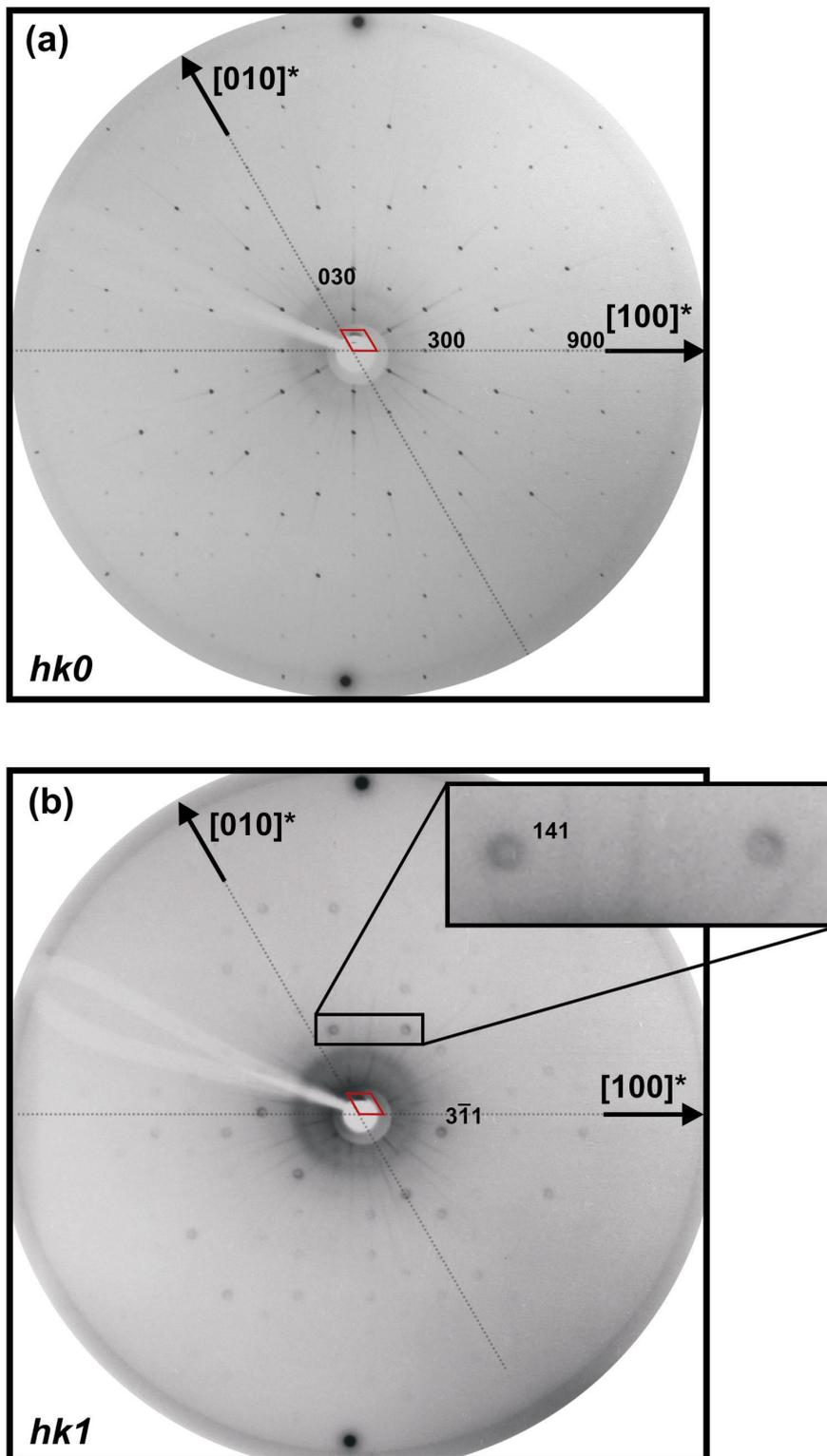
8.6 Buerger-Präzessions-Aufnahmen von  $K_2In_{12}Se_{19}$ 

Abbildung 8.1: Buerger-Präzessions-Aufnahmen ( $MoK\alpha$ ,  $\mu = 25^\circ$ ) von  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Reziproke  $hk0$ - (a) und  $hk1$ -Ebene (b).

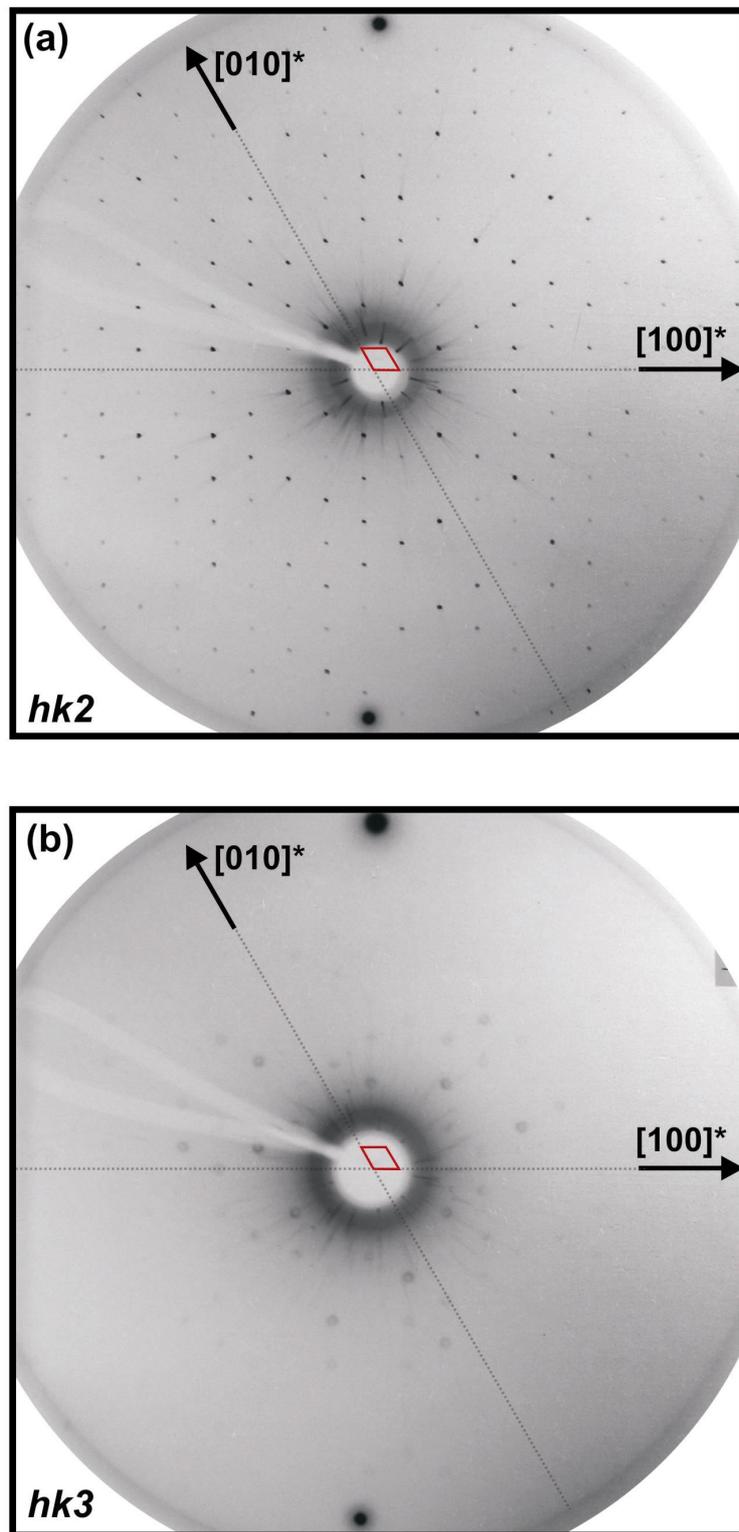


Abbildung 8.2: Buerger-Präzessions-Aufnahmen ( $MoK\alpha$ ,  $\mu = 25^\circ$ ) von  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Reziproke  $hk1$ - (a) und  $hk2$ -Ebene (b).

8.7 Hochtemperatur (HT) – Einkristallstrukturanalysen von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ 

## 8.7.1 RT-Messung

## 8.7.1.1 Modell A (gemittelte Struktur)

Tabelle 8.9: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) und Besetzungsfaktoren von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (Modell A, RT).

Atom	Wyck.	x	y	z	sof	$U_{\text{eq}}$
In1	18f	0.22386(3)	0.87284(3)	0.65011(2)	1	0.0209(1)
In2	18f	0.11601(6)	0.92027(5)	-0.56888(4)	0.494(2)	0.0236(3)
In3	18f	0.17816(5)	0.88861(5)	-0.57457(3)	0.508(2)	0.0201(3)
Se1	3b	0	1	$\frac{1}{2}$	1	0.0231(2)
Se2	18f	0.14822(4)	0.73185(4)	0.75686(3)	1	0.0305(2)
Se3	18f	0.19022(4)	1.03590(4)	0.69130(3)	1	0.0272(1)
Se4	18f	0.08369(3)	0.76477(4)	0.53634(3)	1	0.0196(1)
K1	6c	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.8335(2)	0.98(1)	0.051(1)

Tabelle 8.10: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (Modell A, RT).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
In1	0.0164(2)	0.0172(2)	0.0272(2)	0.0031(1)	0.0027(1)	0.0071(1)
In2	0.0237(4)	0.0191(4)	0.0165(4)	0.0002(2)	-0.0034(2)	0.0020(3)
In3	0.0222(4)	0.0164(4)	0.0158(3)	-0.0008(2)	0.0052(2)	0.0052(3)
Se1	0.0251(4)	0.0251(4)	0.0192(5)	0	0	0.0126(2)
Se2	0.0349(3)	0.0223(2)	0.0160(2)	-0.0005(2)	-0.0001(2)	0.0006(2)
Se3	0.0306(3)	0.0241(3)	0.0296(3)	-0.0022(2)	0.0064(2)	0.0157(2)
Se4	0.0155(2)	0.0161(2)	0.0262(2)	-0.0004(2)	-0.0041(2)	0.0071(2)
K1	0.054(1)	0.054(1)	0.046(2)	0	0	0.0271(6)

8.7.1.2 Modell A' ( $c' = 2c$ ):Tabelle 8.11: Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung von  $\mathbf{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (Modell A', RT).

Summenformel	$\mathbf{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$
Molare Masse	$M = 2956.3(1)$ g/mol
Temperatur	$T = 293(2)$ K
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073$ Å
Farbe	dunkelrot
Kristallgröße	0.25 mm × 0.22 mm × 0.13 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, $R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterkonstanten	$a = 13.8470(6)$ Å $c = 35.144(2)$ Å
Zellvolumen	$V = 5835.7(5)$ Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 6$
Berechnete Dichte	$\rho = 5.047$ Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$\mu = 24.958$ mm <sup>-1</sup>
Messgerät	STOE IPDS I
$\varphi$ - Modus, Detektorabstand	Oszillation, $d = 70$ mm
Belichtungszeit/Aufnahme	$t = 2$ min
Messbereich ( $\varphi$ ), $\varphi$ - Inkrement	$-1^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ , $0.6^\circ$
Messbereich ( $\theta$ )	$\theta_{\min} = 2.87^\circ$ bis $\theta_{\max} = 25.93^\circ$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 16$ , $-17 \leq k \leq 17$ , $-43 \leq l \leq 43$
Anzahl der gemessenen Reflexe	14308
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2526
Anzahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1927
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0.0541$
Vollständigkeit bis $\theta = 25.93^\circ$	99.3 %
Absorptionskorrektur	numerisch [72, 71]
Transmission	$T_{\min} = 0.0270$ , $T_{\max} = 0.1099$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Programm	SHELX-97/2
Daten / Restraints / Parameter	2526 / 0 / 133
GooF an $F^2$	1.153
$F(000)$	7632
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0439$ , $wR_2 = 0.0780$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0601$ , $wR_2 = 0.0845$
Extinktionskoeffizient	$\varepsilon = 0.0001115(5)$
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -2.011$ e/Å <sup>3</sup> , $\rho_{\max} = 1.794$ e/Å <sup>3</sup>

Tabelle 8.12: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$ ) und Besetzungsfaktoren von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (Modell A', RT).

Atom	Wyck.	x	y	z	sof	$U_{\text{eq}}$
K1a	6c	$1/3$	$2/3$	0.2503(2)	0.98(3)	0.051(3)
K1b	6c	$2/3$	$1/3$	0.2500(2)	0.96(3)	0.050(3)
Se1	6c	$2/3$	$1/3$	0.08360(8)	0.99(1)	0.0222(7)
Se2a	18f	0.2450(1)	1.1832(1)	-0.04543(4)	1.00(1)	0.0283(5)
Se2b	18f	0.4017(1)	0.9222(1)	0.21141(4)	0.99(1)	0.0283(5)
Se3a	18f	0.5092(1)	1.1410(1)	-0.01413(4)	1	0.0268(5)
Se3b	18f	0.7039(1)	1.1821(1)	0.17716(4)	1.00(1)	0.0233(5)
Se4a	18f	0.3490(1)	1.2515(1)	0.06365(4)	1.00(1)	0.0187(5)
Se4b	18f	0.4322(1)	1.0133(1)	0.09999(4)	0.985(9)	0.0171(5)
In1a	18f	0.31558(7)	1.10842(7)	0.00688(3)	0.995(8)	0.0191(3)
In1b	18f	0.53853(7)	0.98237(7)	0.15700(3)	0.994(9)	0.0191(3)
In2a	18f	0.4720(4)	1.2180(3)	0.1169(1)	0.178(5)	0.010(2)
In2b	18f	0.5868(1)	1.1373(1)	0.04865(4)	0.807(8)	0.0265(5)
In3a	18f	0.3768 (1)	1.15474(9)	0.12045(3)	0.805(7)	0.0222(4)
In3b	18f	0.5549(3)	1.0448(3)	0.0456(1)	0.207(5)	0.011(1)

Tabelle 8.13: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{Å}^2$  von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (Modell A').

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K1a	0.056(3)	0.056(3)	0.039(5)	0	0	0.028(2)
K1b	0.050(3)	0.050(3)	0.051(5)	0	0	0.025(2)
Se1	0.0240(8)	0.0240(8)	0.018(1)	0	0	0.0120(4)
Se2a	0.050(1)	0.0319(8)	0.0161(8)	-0.0003(5)	-0.0008(6)	0.0304(7)
Se2b	0.0182(8)	0.051(1)	0.0156(8)	0.0001(6)	-0.0004(5)	0.0174(7)
Se3a	0.0223(7)	0.0375(9)	0.0242(8)	0.0068(6)	0.0059(5)	0.0175(6)
Se3b	0.0212(7)	0.0197(7)	0.0282(8)	-0.0068(5)	-0.0033(5)	0.0096(5)
Se4a	0.0170(7)	0.0164(7)	0.0226(8)	-0.0023(5)	-0.0030(5)	0.0084(5)
Se4b	0.0144(7)	0.0155(7)	0.0232(8)	0.0032(5)	-0.0005(5)	0.0088(5)
In1a	0.0175(5)	0.0158(5)	0.0242(6)	0.0021(3)	-0.0005(3)	0.0084(4)
In1b	0.0155(5)	0.0191(5)	0.0244(6)	0.0005(3)	0.0023(3)	0.0100(4)
In2a	0.027(3)	0.010(2)	0.000(2)	-0.003(1)	-0.005(2)	0.015(2)
In2b	0.0201(6)	0.0405(9)	0.0220(7)	0.0034(5)	-0.0002(5)	0.0173(6)
In3a	0.0280(7)	0.0214(6)	0.0214(7)	0.0037(4)	0.0043(5)	0.0156(6)
In3b	0.005(2)	0.023(3)	0.000(2)	-0.010(1)	-0.001(1)	0.005(2)

## 8.7.2 200 °C – Messung (Modell A)

Tabelle 8.14: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$ ) und Besetzungsfaktoren von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (Modell A, 200 °C).

Atom	Wyck.	x	y	z	sof	$U_{\text{eq}}$
In1	18f	0.22439(3)	0.87323(3)	0.65013(3)	1	0.0359(2)
In2	18f	0.11713(9)	0.92055(8)	-0.56800(5)	0.478(3)	0.0436(5)
In3	18f	0.17510(8)	0.88916(7)	-0.57620(5)	0.524(3)	0.0383(4)
Se1	3b	0	0	½	1	0.0431(4)
Se2	18f	0.14764(6)	0.73226(6)	0.75621(4)	1	0.0510(2)
Se3	18f	0.19041(6)	1.03562(6)	0.69172(4)	1	0.0432(2)
Se4	18f	0.08405(5)	0.76573(5)	0.53662(3)	1	0.0321(2)
K1	6c	1/3	2/3	0.8331(3)	0.96(1)	0.091(2)

Tabelle 8.15: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{Å}^2$  von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (Modell A, 200 °C).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
In1	0.0305(2)	0.0319(2)	0.0421(3)	0.0045(2)	0.0033(2)	0.0131(2)
In2	0.0435(7)	0.0344(6)	0.0320(5)	0.0005(4)	-0.0060(4)	0.0038(4)
In3	0.0411(6)	0.0316(5)	0.0302(5)	-0.0014(3)	0.0083(3)	0.0090(4)
Se1	0.0453(5)	0.0453(5)	0.0386(8)	0	0	0.0227(3)
Se2	0.0622(5)	0.0348(3)	0.0308(3)	0.0012(3)	-0.0012(3)	0.0053(3)
Se3	0.0533(4)	0.0427(4)	0.0399(4)	0.0000(3)	0.0066(3)	0.0288(3)
Se4	0.0271(3)	0.0308(3)	0.0367(3)	0.0009(2)	-0.0023(2)	0.0132(2)
K1	0.095(2)	0.095(2)	0.082(3)	0	0	0.047(1)

## 8.7.3 400 °C – Messung (Modell A)

Tabelle 8.16: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$ ) und Besetzungsfaktoren von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (Modell A, 400 °C).

Atom	Wyck.	x	y	z	sof	$U_{\text{eq}}$
In1	18f	0.22511(4)	0.87381(4)	0.65031(3)	0.993(4)	0.0526(2)
In2	18f	0.1187(2)	0.9207(1)	-0.56729(8)	0.453(4)	0.0641(8)
In3	18f	0.1715(1)	0.8903(1)	-0.57746(6)	0.540(4)	0.0571(6)
Se1	3b	0	0	½	1.00(1)	0.0657(9)
Se2	18f	0.14670(9)	0.73275(7)	0.75552(5)	0.989(5)	0.0741(4)
Se3	18f	0.19098(8)	1.03551(7)	0.69218(5)	0.998(5)	0.0599(3)
Se4	18f	0.08455(6)	0.76690(6)	0.53700(4)	1	0.0458(3)
K1	6c	1/3	2/3	0.8328(4)	0.96(2)	0.141(4)

Tabelle 8.17: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{Å}^2$  von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (Modell A, 400 °C).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
In1	0.0450(3)	0.0472(3)	0.0605(4)	0.0070(2)	0.0045(2)	0.0193(3)
In2	0.064(1)	0.0510(9)	0.0467(8)	-0.0009(6)	-0.0079(7)	0.0055(7)
In3	0.0605(9)	0.0485(7)	0.0430(6)	-0.0020(4)	0.0096(5)	0.0127(6)
Se1	0.067(1)	0.067(1)	0.063(1)	0	0	0.0336(5)
Se2	0.0931(8)	0.0483(5)	0.0464(5)	0.0026(4)	-0.0029(4)	0.0095(5)
Se3	0.0755(6)	0.0611(6)	0.0524(5)	0.0025(4)	0.0072(4)	0.0411(5)
Se4	0.0395(4)	0.0462(4)	0.0489(5)	0.0031(3)	-0.0008(3)	0.0194(3)
K1	0.147(4)	0.147(4)	0.129(6)	0	0	0.074(2)

### 8.8 Tieftemperatur (TT) – Einkristallstrukturanalyse von $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$

Tabelle 8.18: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$ ) und Besetzungsfaktoren von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (Modell A,  $-100\text{ °C}$ ).

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	sof	$U_{\text{eq}}$
In1	18f	0.22366(2)	0.87256(2)	0.65014(2)	1	0.0121(1)
In2	18f	0.11548(4)	0.92005(4)	0.43092(3)	0.498(2)	0.0121(2)
In3	18f	0.17911(4)	0.88854(4)	0.42582(3)	0.500(2)	0.0098(2)
Se1	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1	0.0121(2)
Se2	18f	0.14835(3)	0.73160(3)	0.75734(2)	1	0.0181(1)
Se3	18f	0.19030(3)	0.03602(3)	0.69138(2)	1	0.0178(1)
Se4	18f	0.08354(3)	0.76431(3)	0.53622(2)	1	0.0122(1)
K1	6c	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.8332(1)	0.994(9)	0.0282(6)

Tabelle 8.19: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{Å}^2$  von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (Modell A,  $-100\text{ °C}$ ).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
In1	0.0077(1)	0.0080(1)	0.0194(2)	0.00219(9)	0.00225(9)	0.0031(1)
In2	0.0114(3)	0.0084(3)	0.0101(3)	0.0002(2)	-0.0020(2)	0.0000(2)
In3	0.0101(3)	0.0069(3)	0.0096(3)	-0.0001(2)	0.0035(2)	0.0021(2)
Se1	0.0122(3)	0.0122(3)	0.0118(4)	0	0	0.0061(1)
Se2	0.0180(2)	0.0136(2)	0.00920(19)	-0.0012(1)	0.0006(1)	-0.0021(2)
Se3	0.0169(2)	0.0122(2)	0.0250(2)	-0.0029(2)	0.0063(2)	0.0079(2)
Se4	0.0081(2)	0.0074(2)	0.0207(2)	-0.0013(1)	-0.0051(1)	0.0036(1)
K1	0.0295(8)	0.0295(8)	0.026(1)	0	0	0.0148(4)

## 8.9 Strukturdaten von $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{12}\text{Te}_7$

### 8.9.1 Verfeinerung mit K2

Tabelle 8.20: Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{12}\text{Te}_7$  (Raumtemperatur).

Summenformel	$\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{12}\text{Te}_7$
Molare Masse	$M = 3296.8(1)$ g/mol
Temperatur	$T = 293(2)$ K
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073$ Å
Farbe	dunkelrot
Kristallgröße	0.20 mm × 0.19 mm × 0.18 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, $R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterkonstanten	$a = 14.1702(5)$ Å $c = 35.883(2)$ Å
Zellvolumen	$V = 6239.9(5)$ Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 6$
Berechnete Dichte	$\rho = 5.264$ Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$\mu = 22.029$ mm <sup>-1</sup>
Messgerät	STOE IPDS I
$\varphi$ - Modus, Detektorabstand	Oszillation, $d = 70$ mm
Belichtungszeit/Aufnahme	$t = 12$ min
Messbereich ( $\varphi$ ), $\varphi$ - Inkrement	$-0.5^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ , $0.6^\circ$
Messbereich ( $\theta$ )	$\theta_{\min} = 2.01^\circ$ bis $\theta_{\max} = 25.82^\circ$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$ , $-17 \leq k \leq 17$ , $-43 \leq l \leq 43$
Anzahl der gemessenen Reflexe	19261
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2641
Anzahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2223
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0.0754$
Vollständigkeit bis $\theta = 25.82^\circ$	98.3 %
Absorptionskorrektur	numerisch [72, 71]
Transmission	$T_{\min} = 0.0507$ , $T_{\max} = 0.0916$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Programm	SHELX-97/2
Daten / Restraints / Parameter	2641 / 0 / 113
GooF an $F^2$	1.028
$F(000)$	8388
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0328$ , $wR_2 = 0.0791$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0412$ , $wR_2 = 0.0819$
Extinktionskoeffizient	-
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -3.510$ e/Å <sup>3</sup> , $\rho_{\max} = 3.379$ e/Å <sup>3</sup>

Tabelle 8.21: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) und Besetzungsfaktoren von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{12}\text{Te}_7$  (Raumtemperatur).

Atom	Wyck.	x	y	z	sof	$U_{\text{eq}}$
K1a	6c	$1/3$	$2/3$	0.2463(2)	1.02(3)	0.101(4)
K1b	6c	0	0	0.0840(9)	0.38(3)	0.13(1)
<b>K2</b>	3a	0	0	0	<b>1.38(2)</b>	0.036(2)
In1a	18f	0.31699(5)	0.20451(5)	0.00644(2)	1	0.0230(2)
In1b	18f	0.21717(5)	0.34765(5)	0.17881(2)	1	0.0226(2)
In2	18f	0.55478(5)	0.14419(5)	0.05009(2)	1	0.0243(2)
In3	18f	0.37315(5)	0.22065(5)	0.11938(2)	1	0.0224(2)
<b>Se1/Te1</b>	6c	$2/3$	$1/3$	0.08595(4)	<b>0.93(2)/0.07(2)</b>	0.0230(6)
<b>Se2a/Te2a</b>	18f	0.1645(1)	0.2182(1)	0.04594(3)	<b>0.51(1)/0.49(1)</b>	0.0583(5)
<b>Se2b/Te2b</b>	18f	0.40476(6)	0.47832(7)	0.21241(2)	<b>0.51(1)/0.49(1)</b>	0.0378(3)
<b>Se3a/Te3a</b>	18f	0.63376(6)	0.14422(6)	0.98308(2)	<b>0.40(1)/0.60(1)</b>	0.0289(3)
<b>Se3b/Te3b</b>	18f	0.17753(5)	0.14018(5)	0.15727(2)	<b>0.33(1)/0.67(1)</b>	0.0249(3)
<b>Se4a/Te4a</b>	18f	0.35380(6)	0.09769(6)	0.06201(2)	<b>0.919(9)/0.081(9)</b>	0.0198(3)
<b>Se4b/Te4b</b>	18f	0.43067(6)	0.41846(6)	0.09678(2)	<b>0.83(1)/0.17(1)</b>	0.0225(3)

Tabelle 8.22: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{12}\text{Te}_7$  (Raumtemperatur).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K1a	0.104(4)	0.104(4)	0.095(7)	0	0	0.052(2)
K1b	0.11(1)	0.11(1)	0.18(3)	0	0	0.053(7)
<b>K2</b>	<b>0.015(1)</b>	<b>0.015(1)</b>	<b>0.078(4)</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0075(7)</b>
In1a	0.0196(3)	0.0236(3)	0.0257(4)	-0.0035(2)	-0.0024(2)	0.0107(2)
In1b	0.0200(3)	0.0240(3)	0.0230(4)	0.0016(3)	0.0008(2)	0.0104(2)
In2	0.0228(3)	0.0336(4)	0.0208(4)	0.0012(3)	0.0019(2)	0.0173(3)
In3	0.0282(3)	0.0209(3)	0.0185(4)	0.0017(2)	0.0050(2)	0.0126(3)
Te1/Se1	0.0234(7)	0.0234(7)	0.0222(10)	0	0	0.0117(3)
<b>Te2a/Se2a</b>	<b>0.0875(9)</b>	<b>0.1125(10)</b>	<b>0.0272(6)</b>	<b>-0.0014(5)</b>	<b>-0.0051(5)</b>	<b>0.0892(8)</b>
Te2b/Se2b	0.0228(4)	0.0492(6)	0.0251(5)	0.0034(4)	0.0042(3)	0.0058(4)
Te3a/Se3a	0.0290(4)	0.0392(5)	0.0236(5)	-0.0011(3)	0.0025(3)	0.0207(3)
Te3b/Se3b	0.0251(4)	0.0255(4)	0.0264(5)	0.0034(3)	0.0047(3)	0.0145(3)
Te4a/Se4a	0.0206(5)	0.0219(5)	0.0189(5)	-0.0026(3)	-0.0023(3)	0.0122(4)
Te4b/Se4b	0.0246(5)	0.0178(4)	0.0221(5)	-0.0003(3)	0.0042(3)	0.0083(3)

## 8.9.2 Verfeinerung mit K2/In4

Tabelle 8.23: Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung von  $(\mathbf{K}_{1.8}\mathbf{In}_{0.1})\mathbf{In}_{12}\mathbf{Se}_{12}\mathbf{Te}_7$ .

Summenformel	$(\mathbf{K}_{1.8}\mathbf{In}_{0.1})\mathbf{In}_{12}\mathbf{Se}_{12}\mathbf{Te}_7$
Molare Masse	$M = 3296.8(1)$ g/mol
Temperatur	$T = 293(2)$ K
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073$ Å
Farbe	dunkelrot
Kristallgröße	0.20 mm × 0.19 mm × 0.18 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, $R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterkonstanten	$a = 14.1702(5)$ Å $c = 35.883(2)$ Å
Zellvolumen	$V = 6239.9(5)$ Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 6$
Berechnete Dichte	$\rho = 5.264$ Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$\mu = 22.029$ mm <sup>-1</sup>
Messgerät	STOE IPDS I
$\varphi$ - Modus, Detektorabstand	Oszillation, $d = 70$ mm
Belichtungszeit/Aufnahme	$t = 12$ min
Messbereich ( $\varphi$ ), $\varphi$ - Inkrement	$-0.5^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ , $0.6^\circ$
Messbereich ( $\theta$ )	$\theta_{\min} = 2.01^\circ$ bis $\theta_{\max} = 25.82^\circ$
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17$ , $-17 \leq k \leq 17$ , $-43 \leq l \leq 43$
Anzahl der gemessenen Reflexe	19261
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2641
Anzahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2223
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0.0754$
Vollständigkeit bis $\theta = 25.82^\circ$	98.3 %
Absorptionskorrektur	numerisch [72, 71]
Transmission	$T_{\min} = 0.0507$ , $T_{\max} = 0.0916$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Programm	SHELX-97/2
Daten / Restraints / Parameter	2641 / 0 / 115
Wichtungsschema	$a = 0.0414$ , $b = 167.0482$
GooF an $F^2$	1.026
$F(000)$	8388
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0328$ , $wR_2 = 0.0791$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0412$ , $wR_2 = 0.0818$
Extinktionskoeffizient	-
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -3.516$ e/Å <sup>3</sup> , $\rho_{\max} = 3.441$ e/Å <sup>3</sup>

Tabelle 8.24: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) und Besetzungsfaktoren von  $(\mathbf{K}_{1.8}\text{In}_{0.1})\text{In}_{12}\text{Se}_{12}\text{Te}_7$ .

Atom	Wyck.	$x$	$y$	$z$	sof	$U_{\text{eq}}$
K1a	6c	$1/3$	$2/3$	0.2463(2)	1.02(3)	0.101(4)
K1b	6c	0	0	0.0840(9)	0.37(3)	0.129(14)
<b>K2/In4</b>	3a	0	0	0	<b>0.79(1)/0.21(1)</b>	0.038(2)
In1a	18f	0.31699(5)	0.20451(5)	0.00644(2)	1	0.0231(2)
In1b	18f	0.21717(5)	0.34765(5)	0.17881(2)	1	0.0227(2)
In2	18f	0.55478(5)	0.14419(5)	0.05009(2)	1.000(4)	0.0244(2)
In3	18f	0.37315(5)	0.22065(5)	0.11938(2)	0.992(4)	0.0220(2)
<b>Se1/Te1</b>	6c	$2/3$	$1/3$	0.08595(4)	<b>0.93(2)/0.07(2)</b>	0.0230(6)
<b>Se2a/Te2a</b>	18f	0.1645(1)	0.2182(1)	0.04594(3)	<b>0.52(1)/0.48(1)</b>	0.0584(5)
<b>Se2b/Te2b</b>	18f	0.40475(6)	0.47832(7)	0.21242(2)	<b>0.51(1)/0.49(1)</b>	0.0378(3)
<b>Se3a/Te3a</b>	18f	0.63376(6)	0.14422(6)	0.98308(2)	<b>0.40(1)/0.60(1)</b>	0.0290(3)
<b>Se3b/Te3b</b>	18f	0.17753(5)	0.14018(5)	0.15727(2)	<b>0.34(1)/0.66(1)</b>	0.0249(3)
<b>Se4a/Te4a</b>	18f	0.35380(6)	0.09769(6)	0.06201(2)	<b>0.92(1)/0.08(1)</b>	0.0197(3)
<b>Se4b/Te4b</b>	18f	0.43067(6)	0.41846(6)	0.09678(2)	<b>0.84(1)/0.16(1)</b>	0.0225(3)

Tabelle 8.25: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{\AA}^2$  von  $(\mathbf{K}_{1.8}\text{In}_{0.1})\text{In}_{12}\text{Se}_{12}\text{Te}_7$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K1a	0.104(4)	0.104(4)	0.096(7)	0	0	0.052(2)
K1b	0.11(1)	0.11(1)	0.18(3)	0	0	0.052(7)
K2/In4	0.017(1)	0.017(1)	0.080(4)	0	0	0.0084(7)
In1a	0.0197(3)	0.0237(3)	0.0258(4)	-0.0035(2)	-0.0024(2)	0.0108(3)
In1b	0.0201(3)	0.0242(3)	0.0231(4)	0.0016(3)	0.0008(2)	0.0105(3)
In2	0.0229(4)	0.0338(4)	0.0210(4)	0.0012(3)	0.0019(2)	0.0174(3)
In3	0.0279(4)	0.0206(3)	0.0181(4)	0.0017(2)	0.0050(2)	0.0124(3)
Se1/Te1	0.0234(7)	0.0234(7)	0.022(1)	0	0	0.0117(3)
Se2a/Te2a	0.0876(9)	0.113(1)	0.0272(6)	-0.0014(5)	-0.0050(5)	0.0892(8)
Se2b/Te2b	0.0228(4)	0.0492(6)	0.0251(5)	0.0034(4)	0.0042(3)	0.0058(4)
Se3a/Te3a	0.0290(4)	0.0392(5)	0.0236(5)	-0.0011(3)	0.0025(3)	0.0208(3)
Se3b/Te3b	0.0251(4)	0.0255(4)	0.0264(5)	0.0034(3)	0.0047(3)	0.0145(3)
Se4a/Te4a	0.0206(5)	0.0218(5)	0.0189(5)	-0.0026(3)	-0.0023(3)	0.0121(4)
Se4b/Te4b	0.0246(5)	0.0178(4)	0.0221(5)	-0.0003(3)	0.0042(3)	0.0083(3)

### 8.10 Strukturdaten von $K_{1.28}Tl_{0.72}In_{12}Se_{19}$

Tabelle 8.26: Mess- und Verfeinerungsparameter der Röntgeneinkristallstrukturuntersuchung von  $K_{1.28}Tl_{0.72}In_{12}Se_{19}$  (Raumtemperatur).

Summenformel	$K_{1.28}Tl_{0.72}In_{12}Se_{19}$
Molare Masse	$M = 3121.6(1)$ g/mol
Temperatur	$T = 293(2)$ K
Wellenlänge	$\lambda = 0.71073$ Å
Farbe	dunkelrot
Kristallgröße	0.24 mm × 0.23 mm × 0.14 mm
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, $R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterkonstanten	$a = 13.801(1)$ Å $c = 35.113(3)$ Å
Zellvolumen	$V = 5792.0(8)$ Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten/Elementarzelle	$Z = 6$
Berechnete Dichte	$\rho = 5.370$ Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	$\mu = 29.192$ mm <sup>-1</sup>
Messgerät	STOE IPDS I
$\varphi$ - Modus, Detektorabstand	Oszillation, $d = 70$ mm
Belichtungszeit/Aufnahme	$t = 9$ min
Messbereich ( $\varphi$ ), $\varphi$ - Inkrement	$-0.3^\circ \leq \varphi \leq 250.3^\circ$ , $0.7^\circ$
Messbereich ( $\theta$ )	$\theta_{\min} = 2.06^\circ$ bis $\theta_{\max} = 26.04^\circ$
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 17$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-43 \leq l \leq 43$
Anzahl der gemessenen Reflexe	19460
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2537
Anzahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2073
Innerer R-Wert	$R_{\text{int}} = 0.0641$
Vollständigkeit bis $\theta = 25.86^\circ$	99.5 %
Absorptionskorrektur	numerisch [72, 71]
Transmission	$T_{\min} = 0.0139$ , $T_{\max} = 0.0838$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Programm	SHELX-97/2
Daten / Restraints / Parameter	2537 / 0 / 107
GooF an $F^2$	0.978
$F(000)$	8004
Gütefaktoren [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0208$ , $wR_2 = 0.0403$
Gütefaktoren [alle Reflexe]	$R_1 = 0.0309$ , $wR_2 = 0.0420$
Extinktionskoeffizient	0.000023(1)
Restelektronendichte	$\rho_{\min} = -1.486$ e/Å <sup>3</sup> , $\rho_{\max} = 1.244$ e/Å <sup>3</sup>

Tabelle 8.27: Lageparameter, äquivalent isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$ ) und Besetzungsfaktoren von  $\text{K}_{1.28}\text{Ti}_{0.72}\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (Raumtemperatur).

Atom	Wyck.	x	y	z	sof	$U_{\text{eq}}$
Tl1a/K1a	6c	$1/3$	$2/3$	0.25153(6)	0.179(1)/0.821(1)	0.0504(3)
Tl1b/K1b	6c	$2/3$	$1/3$	0.25413(1)	0.546(1)/0.454(1)	0.0404(1)
<b>K2</b>	3a	$2/3$	$1/3$	0.3184(2)	<b>0.226(4)</b>	0.043(2)
In1a	18f	0.31580(2)	1.10782(2)	0.005667(6)	1	0.01977(5)
In1b	18f	0.53750(2)	0.98281(2)	0.155442(6)	1	0.01878(5)
In2	18f	0.58686(2)	1.13838(2)	0.048741(6)	1	0.02376(6)
In3	18f	0.37375(2)	1.15280(2)	0.120019(5)	1	0.01911(5)
Se1	6c	$2/3$	$1/3$	0.08418(2)	1	0.0233(1)
Se2a	18f	0.23890(3)	1.18005(3)	0.954340(8)	1	0.02592(8)
Se2b	18f	0.40492(2)	0.92646(3)	0.211168(8)	1	0.02707(9)
Se3a	18f	0.50759(2)	1.13964(3)	0.984496(8)	1	0.02472(8)
Se3b	18f	0.70499(2)	1.18568(2)	0.174867(8)	1	0.01841(7)
Se4a	18f	0.34925(2)	1.25350(2)	0.062045(7)	1	0.01623(7)
Se4b	18f	0.43162(2)	1.01102(2)	0.098057(8)	1	0.01714(7)

Tabelle 8.28: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}/\text{Å}^2$  von  $\text{K}_{1.28}\text{Ti}_{0.72}\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  (Raumtemperatur).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Tl1a/K1a	0.0546(4)	0.0546(4)	0.0421(5)	0	0	0.0273(2)
Tl1b/K1b	0.0413(2)	0.0413(2)	0.0384(2)	0	0	0.02067(8)
K2	0.023(2)	0.023(2)	0.082(5)	0	0	0.012(1)
In1a	0.01953(8)	0.01911(8)	0.0206(1)	0.00120(7)	-0.0021(7)	0.00960(6)
In1b	0.01781(8)	0.02129(8)	0.01889(9)	0.00129(7)	0.00118(7)	0.01102(6)
In2	0.02030(8)	0.0374(1)	0.01719(9)	0.00342(8)	0.00043(8)	0.01712(7)
In3	0.02678(8)	0.02077(8)	0.01379(9)	0.00269(7)	0.00387(7)	0.01491(6)
Se1	0.0249(2)	0.0249(2)	0.0202(2)	0	0	0.01242(8)
Se2a	0.0406(1)	0.0316(1)	0.0167(1)	-0.0021(1)	-0.0035(1)	0.0264(1)
Se2b	0.0183(1)	0.0432(2)	0.0164(1)	0.0012(1)	0.0009(1)	0.0129(1)
Se3a	0.0222(1)	0.0375(2)	0.0160(1)	0.0026(1)	0.0004(1)	0.0160(1)
Se3b	0.0190(1)	0.0192(1)	0.0174(1)	-0.0004(1)	-0.0006(1)	0.00971(9)
Se4a	0.0171(1)	0.0160(1)	0.0148(1)	0.00111(9)	-0.0013(1)	0.00773(9)
Se4b	0.0191(1)	0.0189(1)	0.0159(1)	0.0007(1)	0.0002(1)	0.01132(9)

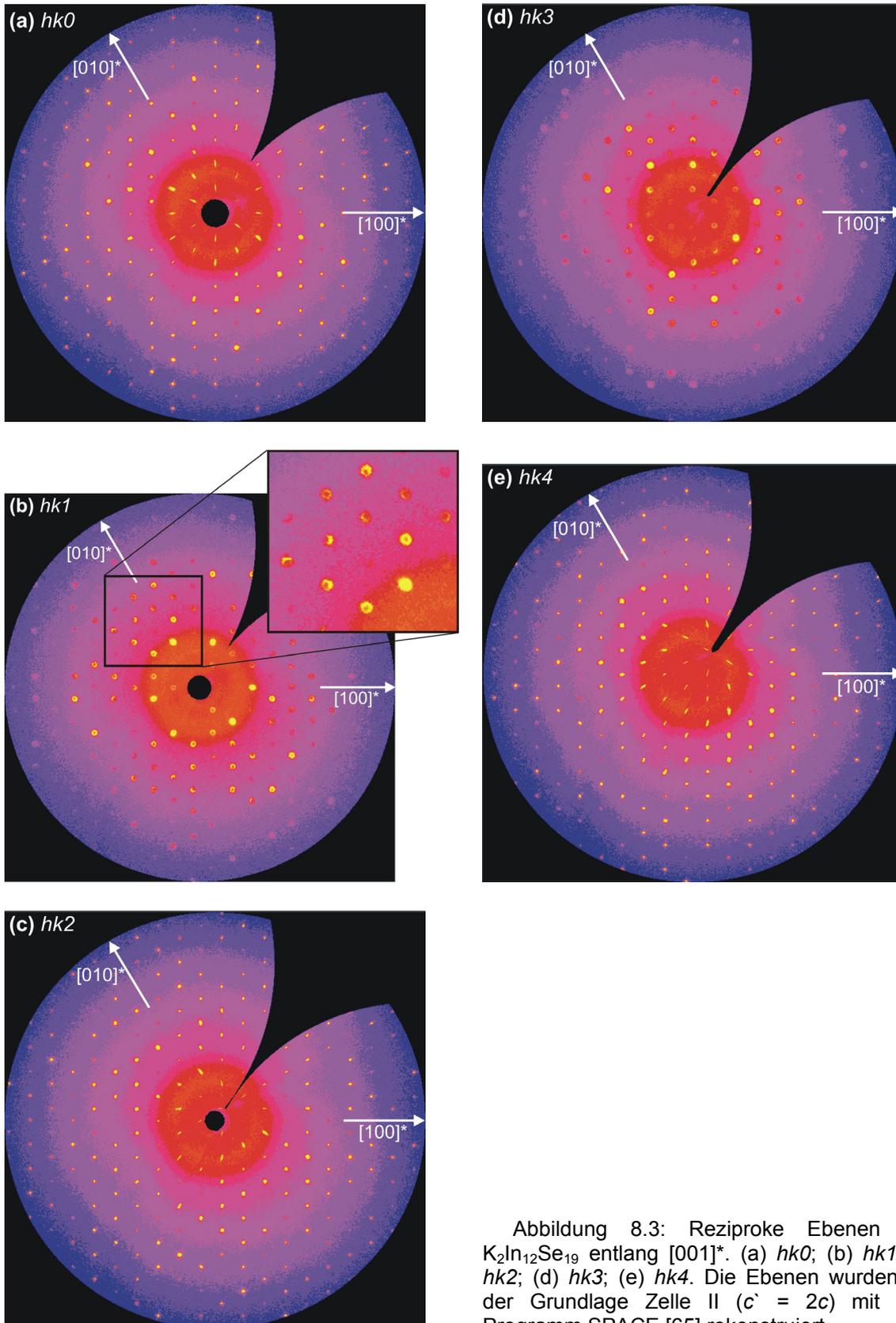
8.11 Simulierte reziproke Ebenen von  $K_2In_{12}Se_{19}$ 

Abbildung 8.3: Reziproke Ebenen von  $K_2In_{12}Se_{19}$  entlang  $[001]^*$ . (a)  $hk0$ ; (b)  $hk1$ ; (c)  $hk2$ ; (d)  $hk3$ ; (e)  $hk4$ . Die Ebenen wurden auf der Grundlage Zelle II ( $c' = 2c$ ) mit dem Programm SPACE [65] rekonstruiert.

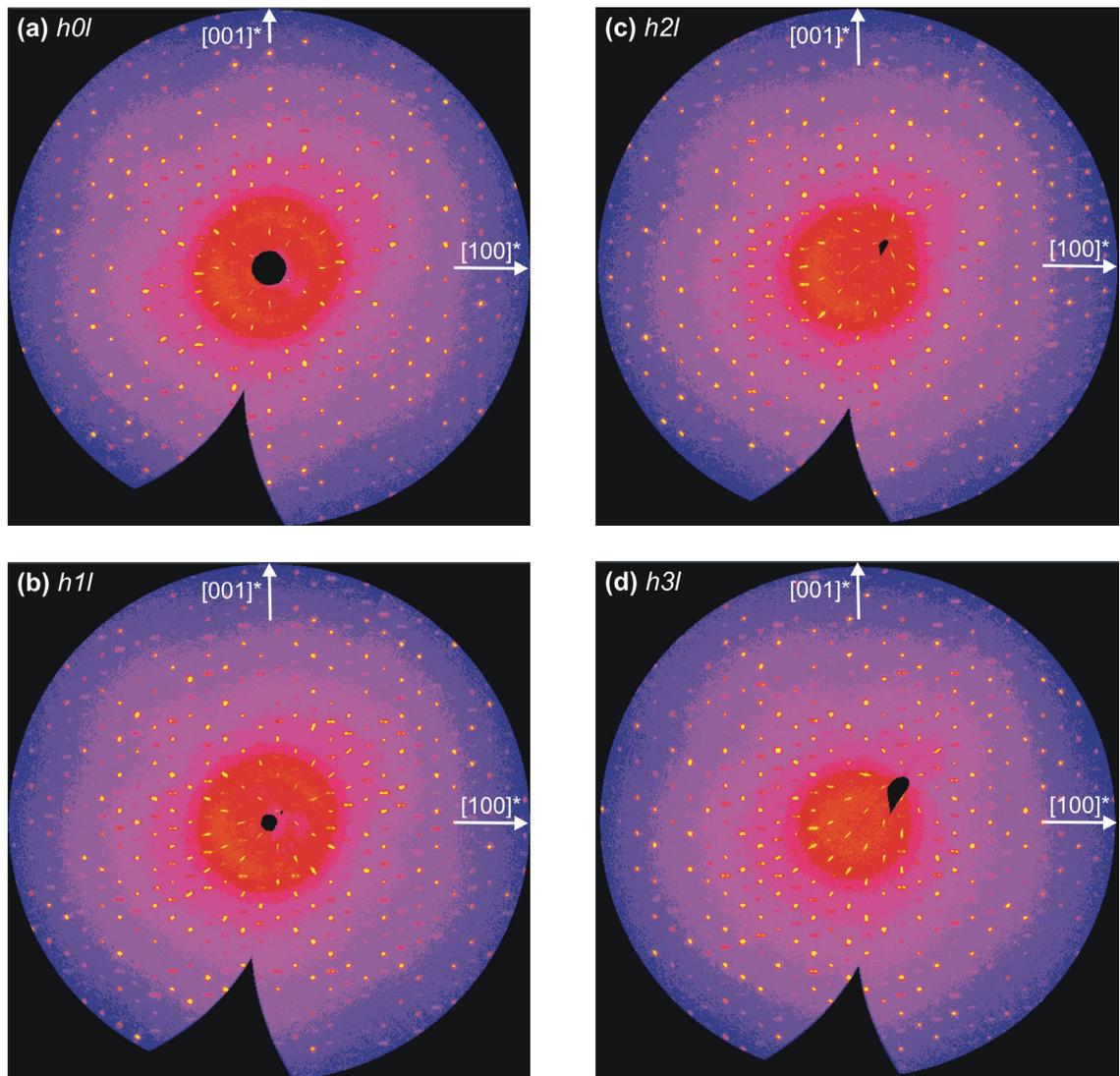


Abbildung 8.4: Reziproke Ebenen von  $K_2In_{12}Se_{19}$  entlang  $[010]^*$ . (a)  $h0l$ ; (b)  $h1l$ ; (c)  $h2l$ ; (d)  $h3l$ . Die Ebenen wurden auf der Grundlage von Zelle II ( $c' = 2c$ ) mit dem Programm SPACE [65] rekonstruiert.

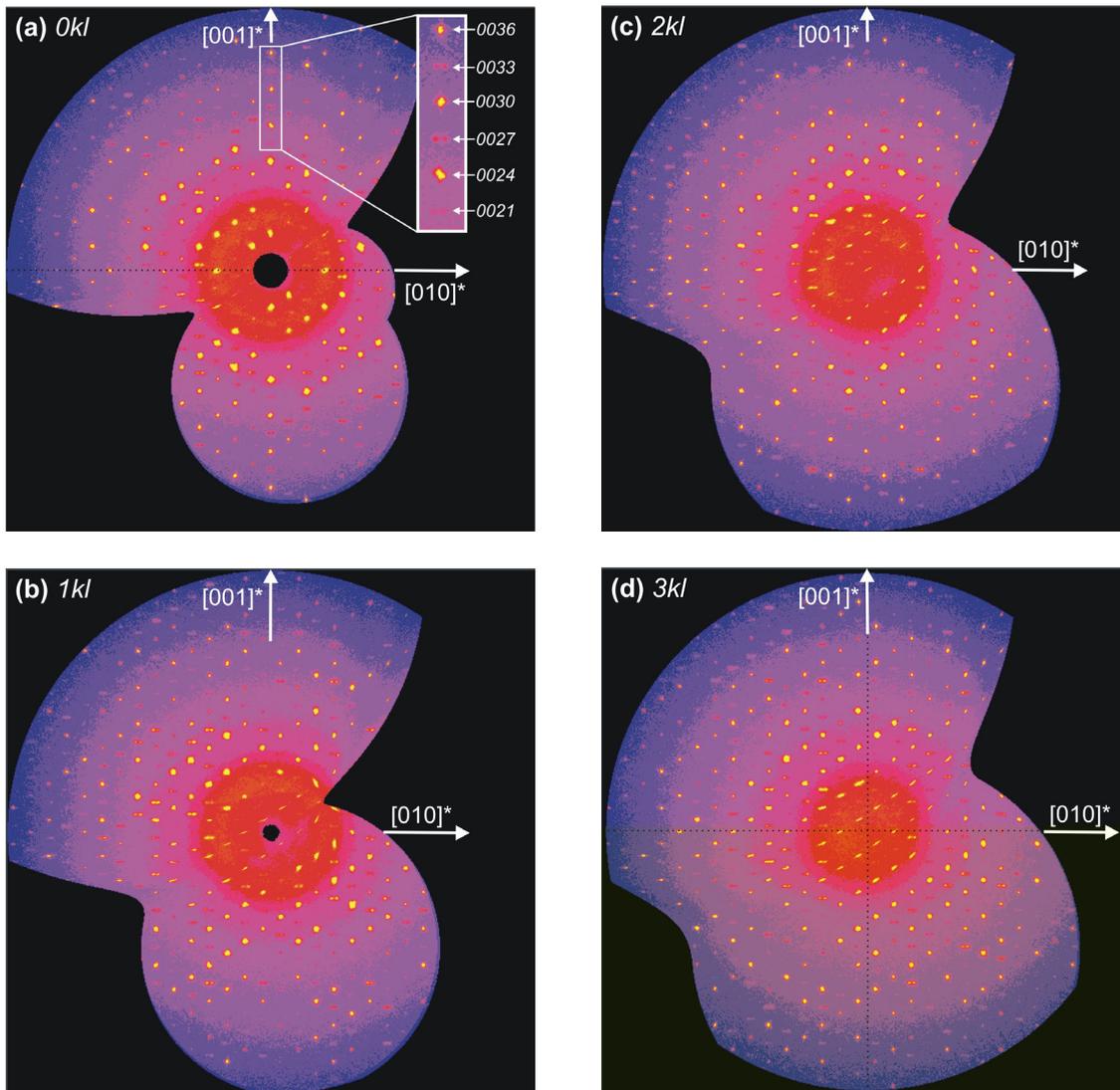


Abbildung 8.5: Reziproke Ebenen von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  entlang  $[100]^*$ . (a)  $0kl$ ; (b)  $1kl$ ; (c)  $2kl$ ; (d)  $3kl$ . Die Ebenen wurden auf der Grundlage von Zelle II ( $c' = 2c$ ) mit dem Programm SPACE [65] rekonstruiert.

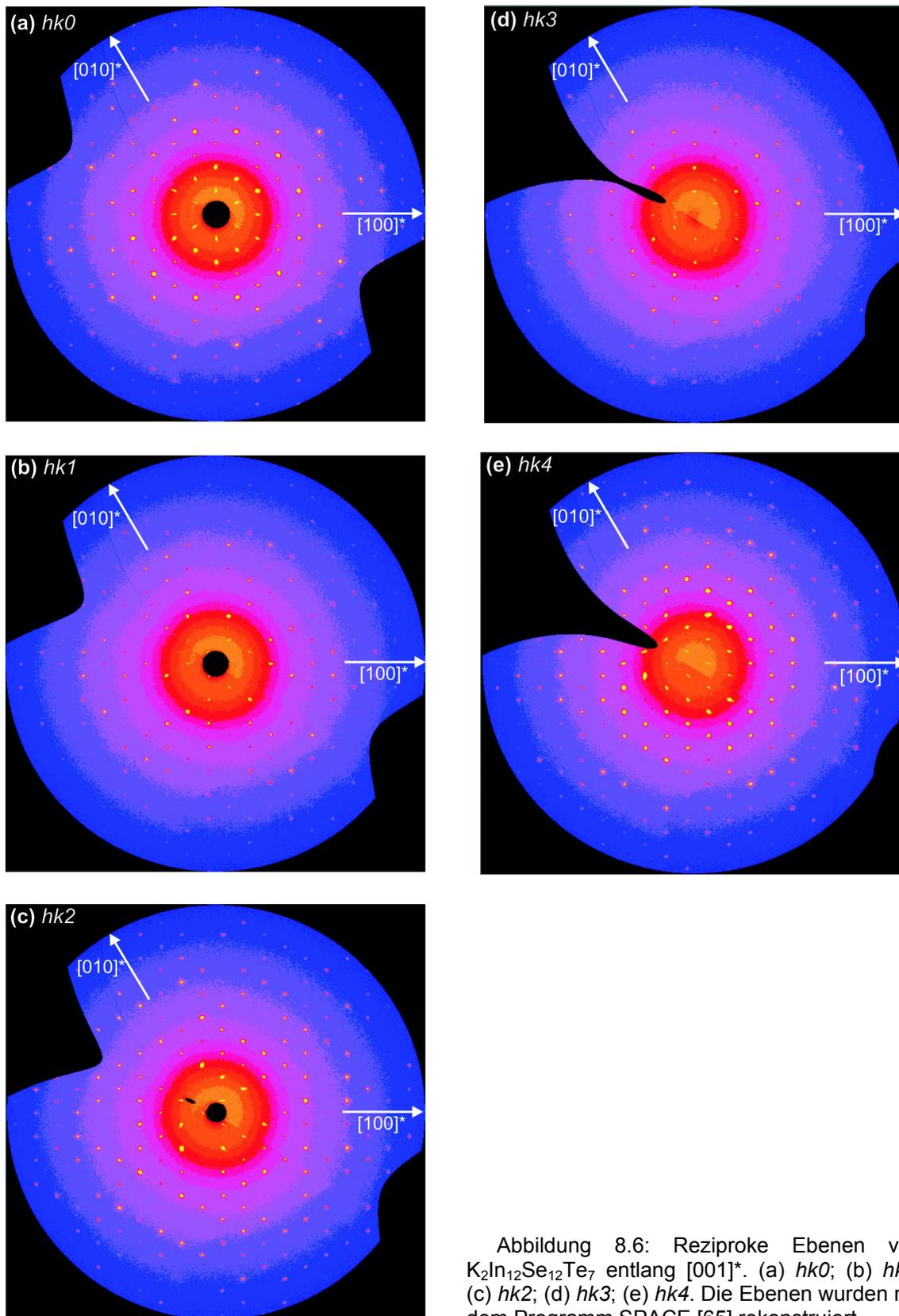
8.12 Simulierte reziproke Ebenen von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{12}\text{Te}_7$ 

Abbildung 8.6: Reziproke Ebenen von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{12}\text{Te}_7$  entlang  $[001]^*$ . (a)  $hk0$ ; (b)  $hk1$ ; (c)  $hk2$ ; (d)  $hk3$ ; (e)  $hk4$ . Die Ebenen wurden mit dem Programm SPACE [65] rekonstruiert.

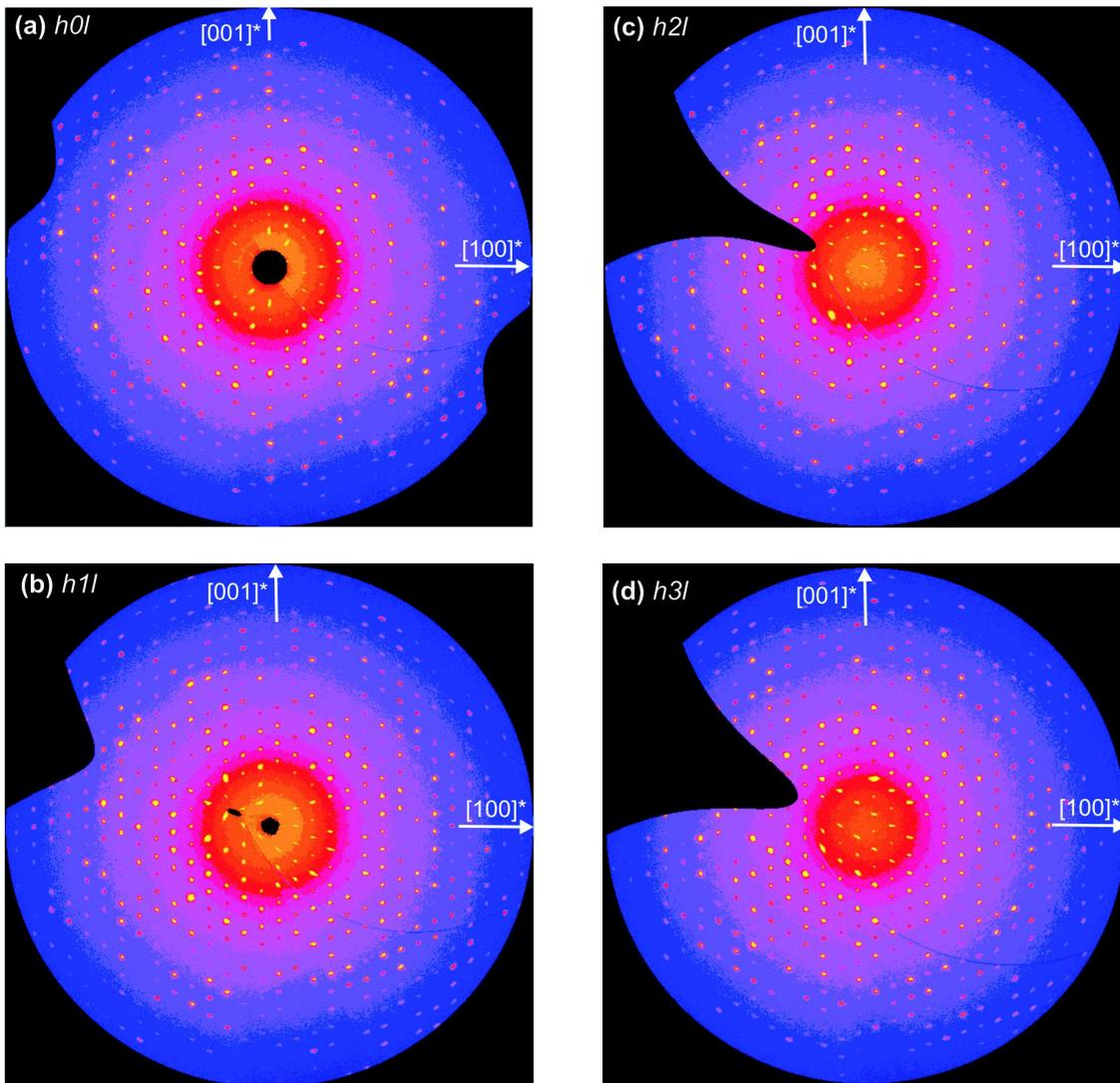


Abbildung 8.7: Reziproke Ebenen von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  entlang  $[010]^*$ . (a)  $h0l$ ; (b)  $h1l$ ; (c)  $h2l$ ; (d)  $h3l$ . Die Ebenen wurden mit dem Programm SPACE [65] rekonstruiert.

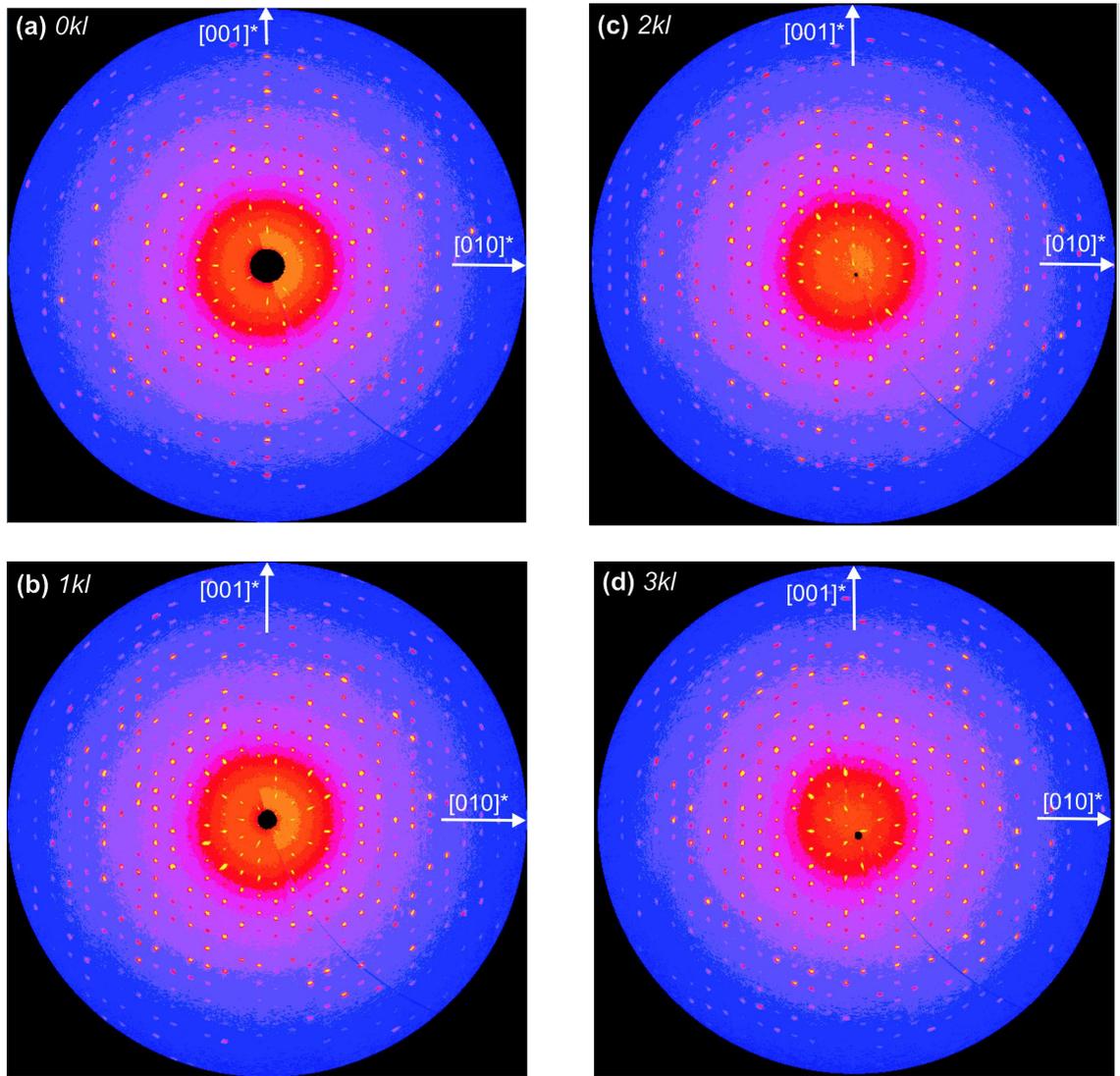


Abbildung 8.8: Reziproke Ebenen von  $K_2In_{12}Se_{12}Te_7$  entlang  $[100]^*$ . (a)  $0kl$ ; (b)  $1kl$ ; (c)  $2kl$ ; (d)  $3kl$ . Die Ebenen wurden mit dem Programm SPACE [65] rekonstruiert.

### 8.13 Publikationen und Tagungsbeiträge

1. Marc Schlosser, Christof Reiner, Hans-Jörg Deiseroth, Lorenz Kienle:  
K<sub>2</sub>In<sub>12</sub>Se<sub>19</sub>, a Complex New Structure Type Based on Icosahedral Units of Se<sup>2-</sup>.  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 9, 2241-2247.
2. Christof Reiner, Hans-Jörg Deiseroth, Marc Schlosser, Lorenz Kienle:  
Die neuen gemischtvalenten Chalkogenoindate MIn<sub>7</sub>X<sub>9</sub> (M = Rb, Cs; X = S, Se):  
Strukturchemie, Röntgen- und HRTEM-Untersuchungen.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 249-257.
3. Hans-Jörg Deiseroth, Christof Reiner, Marc Schlosser, Lorenz Kienle:  
MIn<sub>3</sub>S<sub>5</sub> (M = Rb, Cs), a New Structure Type based on a Joint ccp Arrangement of S<sup>2-</sup> and M<sup>+</sup>:  
Structure, Microstructure, and Twinning.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1641-1647.
4. L. Kienle, V. Duppel, A. Simon, M. Schlosser, O. Jarchow:  
Real Structure of KInS<sub>2</sub>-Polytypes.  
*J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 6.- 16.
5. L. Kienle, O. Oeckler, H. Mattausch, V. Duppel, A. Simon, C. Reiner, M. Schlosser, K. Xhaxhiu, H. J. Deiseroth:  
Real structure of partially ordered crystals.  
*Mater. Sci. Semicond. Process.* **2003**, 6, 393-396.
6. H.-J. Deiseroth, C. Reiner, K. Xhaxhiu, Marc Schlosser, L. Kienle:  
X-Ray and Transmission Electron Microscopy Investigations of the New Solids In<sub>5</sub>S<sub>5</sub>Cl,  
In<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>Cl, In<sub>5</sub>S<sub>5</sub>Br, In<sub>5</sub>Se<sub>5</sub>Br.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2319-2328.
7. Michael Schmittel, Mukul Lal, Marc Schlosser, Hans-Jörg Deiseroth:  
Unusual ladder like supramolecular arrangement by cooperative effect of bifurcated O-H...O  
hydrogen bonding in crystals of racemic 4-ferrocenylbutan-1,2-diol.  
*Cryst. Eng. Comm.* **2003**, 5(50), 294-299.
8. Michael Schmittel, Mukul Lal, Marc Schlosser, Hans-Jörg Deiseroth:  
A supramolecular ladder motif in 2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yloxy)propan-1,3-diol.  
*Acta Cryst.* **2004**, C60, 589-591.

### Weitere Veröffentlichungen

Karin Prüßner, Klaus Pingel, Horst-Peter Dressel, Jens Becker, Christof Reiner, Marc Schlosser, Hans-Jürgen Christ:

Teaching Materials Characterization Techniques: An Interdisciplinary Approach to Develop Interactive WEB-based Multimedia Teaching/Learning Software.

*Journal of Materials Education* **2001**, Vol. 23 (1-3), 101-106.

### Vorträge und Posterbeiträge

1. Schlosser, M.; Kienle, L.; Deiseroth, H.J.:

Darstellung und Kristallstrukturen gemischtvalenter Alkalimetallchalkogenoindate.

In: **Deutsche Gesellschaft für Kristallographie** (Veranst.): **8. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie** (8. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie Aachen 13.-16.03.2000). München: Oldenbourg Verlag, 2000, S. 121. (Poster und Vortrag)

2. Schlosser, M.; Kienle, L.; Reiner, C.; Deiseroth, H.J.:

$K_2In_{12}Se_{19}$  - Überstruktur und diffuse Streuung .

In: **GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung** (Veranst.) : **10. Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung** (10. Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung Münster 26.-29.09.2000). 2000, S. B41. (Poster)

3. Kienle, L.; Schlosser, M.; Reiner, C.; Deiseroth, H.J.:

Diffuse Streuung und Realstruktur von  $K_2In_{12}Se_{19}$ .

In: **Deutsche Gesellschaft für Kristallographie** (Veranst.): **9. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie** (9. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie Bayreuth 12.-15.03.2001). München: Oldenbourg Verlag, 2001, S. 114. (Poster)

4. Schlosser, M.; Kienle, L.; Reiner, C.; Deiseroth, H.J.:

$K_2In_{12}Se_{19}$  und  $K_2In_{12}Se_{19-x}Te_x$  - Prinzipien der Domänenbildung.

In: **Deutsche Gesellschaft für Kristallographie** (Veranst.): **9. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie** (9. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie Bayreuth 12.-15.03.2001). München: Oldenbourg Verlag, 2001, S. 188. (Poster)

5. Schlosser, M.; Reiner, C., Kienle, L.; Deiseroth H.J.:

$MIn_3S_5$  (M = Rb, Cs) - zwei isotype Verbindungen mit einer kubisch dichtesten Packung aus Kationen und Anionen -

In: **Deutsche Gesellschaft für Kristallographie** (Veranst.): **10. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie** (10. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie Kiel 04.-07.03.2002). München: Oldenbourg Verlag, 2002, S. 122. (Poster)

6. Schlosser, M.; Reiner, C.; Deiseroth, H.J.; Kienle, L.:

Substitutionseffekte bei  $MIn_3S_5$  (M = Rb, Cs).

(11. Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung Dresden 24.-26.09.2002).

**Z. Anorg. Allg. Chem.** 2002, 628, 2209. (Poster)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1999 bis Januar 2005 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Siegen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. J. Deiseroth angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt ...

... Herrn *Prof. Dr. H. J. Deiseroth* für die Freiheit, die er mir bei der Wahl des Themas und der Bearbeitung der vorliegenden Arbeit einräumte. Weiterhin danke ich ihm für seine großzügige Unterstützung und das hohe Interesse am Fortgang und erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit.

... Herrn *Dr. C. Reiner* für die gute Zusammenarbeit, das stete Interesse an dieser Arbeit und die vielen hilfreichen Diskussionen, Anregungen und wertvollen Ratschläge. Ebenso danke ich ihm für die Einführung in die Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse sowie die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

... Herrn *PD Dr. L. Kienle* (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart) für die fruchtbare Zusammenarbeit und die zahlreichen transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

... Herrn *Prof. Dr. Dr. h. c. mult. A. Simon* (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart) für die Bereitstellung des Transmissionselektronenmikroskopes.

... Herrn *Dipl.-Chem. J. Schlirf* für die Präparation der Alkalimetallazide und die gute Zusammenarbeit.

... Herrn *Prof. Dr. H. Haeuseler* für die Übernahme des Korreferats.

... meinen Eltern, deren aufopfernde Unterstützung mein Studium und diese Arbeit erst ermöglicht hat !